

# Strukturelle Charakterisierung des Kupfer(II)-Chelidamat-Komplexes mit Multifrequenz EPR, ENDOR und HYSCORE Spektroskopie

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation  
vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Elvir Ramić  
aus Jajce in Bosnien-Herzegowina

Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Rolf Schuster
Tag der Einreichung:	14. 02. 2006
Tag der mündlichen Prüfung:	24. 04. 2006

Darmstadt 2006

D 17



Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K.-P. Dinse in der Zeit von Dezember 2002 bis Februar 2006 angefertigt.



Für meine Minka und meinen Seid

Za moju Minku i moga Seida



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. K.-P. Dinse* für das mir entgegengebrachte Vertrauen, seine Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft. Ausserdem danke ich ihm für die Durchführung der Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie.

Herrn *Prof. Dr. R. Schuster* danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Herrn *Dr. R.-A. Eichel* danke ich für die interessante Themenstellung, Einführung in die Anwendung der Puls EPR-Spektroskopie und vielen Diskussionen.

Herrn *Dipl.-Ing. A. Titz* und Herrn *Prof. Dr. B. Schmidt* (Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie) danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Synthese des Cu(II)-[ $^{14,15}\text{N}$ ]Chelidamat Komplexes.

Herrn *Dr. E. J. Reijerse* und Herrn *Prof. Dr. W. Lubitz* danke ich für die umfassende Betreuung und apparative Unterstützung während meiner Forschungsaufenthalte am Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie im Mülheim an der Ruhr.

Frau *Dipl. Chem. M. Penning de Vries* und Herrn *Prof. Dr. T. F. Prisner* danke ich für die umfassende Betreuung und apparative Unterstützung während meiner Forschungsaufenthalte an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt am Main.

Herrn *Dr. P. Höfer* (Bruker Biospin GmbH in Karlsruhe) danke ich für die Aufnahme von  $^{14}\text{N}$ -HYSCORE Spektren im Q-Band.

Herrn *Dr. N. Weiden* danke ich für seine stetige Hilfsbereitschaft und viele Diskussionen.

Frau *Dipl. Geol. U. Henkes* danke ich für Erledigung vieler administrative Probleme.

Herrn *Dr.-Ing. P. Jakes*, Herrn *Dipl.-Ing. B. Corzilius* und Herrn *V. Tissen* danke ich für stetige Hilfsbereitschaft.

Meinen Vertiefungsstudenten Frau *cand.-Ing. C. Gundrum* und Herrn *cand.-Ing. T. Vorfalt* danke ich für die gute Zusammenarbeit während deren Praktikums.

Meinen Zimmerkollegen, Herrn *Dr.-Ing. A. Gembus* und Herrn *Dipl.-Phys. H. Meštrić*, danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, stetige Hilfsbereitschaft und die vielen wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Ausserdem bedanke ich mich herzlich beim Herrn *Prof. Dr. M. C. Böhm* und Herrn *Dr.-Ing. A. Gembus* für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der TU Darmstadt.

Ein ganz besonderer Dank geht an dieser Stelle an  
meine Frau *Jasna*

für die liebevolle Unterstützung und das mir entgegengebrachte Verständnis während meiner Promotion und der Entstehung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich ganz herzlich  
*meinen Eltern*, die mich während meines Studiums unterstützt haben.

Darmstadt, Februar 2006

Elvir Ramić



Was immer du tun kannst  
oder wovon du träumst - fang es an.  
In der Kühnheit liegt Genie,  
Macht und Magie.

Johann W. von Goethe



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbole und Abkürzungen</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen der Elektronen Paramagnetischen Resonanz</b>	<b>7</b>
2.1 Der Spin-Hamilton-Operator . . . . .	7
2.1.1 Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung und der $\mathbf{g}$ -Tensor . . . . .	8
2.1.2 Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung . . . . .	11
2.1.3 Die Hyperfein-Wechselwirkung . . . . .	11
2.1.4 Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung . . . . .	13
2.2 Der gesamte Spin-Hamilton-Operator . . . . .	14
2.3 Orientierungs-Selektion in ungeordneten Systemen . . . . .	15
2.4 Multifrequenz EPR-Spektroskopie . . . . .	17
2.5 EPR-Spektroskopie von Kupfer(II)-Komplexen . . . . .	19
<b>3 Methoden der EPR-Spektroskopie</b>	<b>21</b>
3.1 cw EPR . . . . .	21
3.2 Puls EPR . . . . .	22
3.2.1 Relaxation . . . . .	25
3.2.2 Die Bloch-Gleichungen . . . . .	26
3.2.3 Der Dichteoperator-Formalismus . . . . .	28
3.3 Elektronen-Spin-Echo-Spektroskopie . . . . .	33
3.4 Puls ENDOR-Spektroskopie . . . . .	36
3.4.1 ENDOR von $S=\frac{1}{2}$ , $I=\frac{1}{2}$ Spinsystemen . . . . .	36
3.4.2 ENDOR von $S = \frac{1}{2}$ , $I = 1$ Spinsystemen . . . . .	39
3.4.3 Davies-ENDOR . . . . .	42
3.4.4 Mims-ENDOR . . . . .	45
3.5 ESEEM-Spektroskopie . . . . .	47
3.6 HYSCORE-Spektroskopie . . . . .	51
3.6.1 HYSCORE von $S=\frac{1}{2}$ , $I=\frac{1}{2}$ Spinsystemen . . . . .	53
3.6.2 HYSCORE von $S=\frac{1}{2}$ , $I = 1$ Spinsystemen bei ' <i>exact cancellation</i> ' . . . . .	58
<b>4 Instrumentelles und Experimentelles</b>	<b>61</b>
4.1 Probenpräparation . . . . .	61
4.2 EPR-Spektrometer . . . . .	61

4.2.1	S-Band . . . . .	62
4.2.2	X-Band . . . . .	62
4.2.3	Q-Band . . . . .	62
4.2.4	W-Band . . . . .	63
4.2.5	G-Band . . . . .	63
4.3	Puls EPR-Experimente . . . . .	63
4.4	Optimierung der Messparameter für Puls EPR-Experimente . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Datenauswertung und numerische Spektrensimulation</b>	<b>67</b>
5.1	Spektrale Analyse . . . . .	67
5.2	Spektrensimulation . . . . .	67
5.3	Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>71</b>
6.1	<i>g</i> -TENSOR UND KUPFER HYPERFEIN-WECHSELWIRKUNG . . . . .	73
6.1.1	Multifrequenz cw EPR-Spektroskopie . . . . .	73
6.1.1.1	Isotrope cw EPR-Spektren . . . . .	73
6.1.1.2	Anisotrope cw EPR-Spektren . . . . .	77
6.1.2	Multifrequenz Puls EPR-Spektroskopie . . . . .	82
6.2	WECHSELWIRKUNGEN MIT STARK GEKOPPELTEM STICKSTOFF . . . . .	88
6.2.1	Multifrequenz $^{14}\text{N}$ -ENDOR . . . . .	88
6.2.2	Multifrequenz $^{15}\text{N}$ -ENDOR . . . . .	94
6.2.3	Stickstoff Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor . . . . .	97
6.3	WECHSELWIRKUNG MIT SCHWACH GEKOPPELTEM STICKSTOFF . . . . .	111
6.3.1	$^{14}\text{N}$ -ENDOR und $^{14}\text{N}$ -ESEEM . . . . .	111
6.3.2	Multifrequenz $^{14}\text{N}$ -HYSCORE . . . . .	117
6.3.3	$^{15}\text{N}$ -ENDOR . . . . .	128
6.3.4	$^{15}\text{N}$ -HYSCORE . . . . .	131
6.3.5	DFT-RECHNUNGEN . . . . .	136
6.4	WECHSELWIRKUNGEN MIT WASSERSTOFF-KERNEN . . . . .	140
6.5	EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE EPR-SPEKTREN . . . . .	147
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>168</b>

# Symbole und Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	driedimensional
$\mathbf{A}, A_{ij}$	Hyperfein-Kopplungstensor, Elemente
$A$	Säkularer Anteil der Hyperfein-Kopplung
$A_{dip}$	Dipolarer Anteil des Hyperfein-Kopplungstensors
$a_{iso}$	Isotrope Hyperfein-Kopplungskonstante
$B$	Pseudo-säkularer Anteil der Hyperfein-Kopplung
$B_0$	äusserer statischer Magnetfeld
$\mathbf{B}_0$	Vektor des statischen Magnetfeld
$B_1$	Effektiver Anteil des externen Mikrowellen-Felds
$\mathbf{B}_1$	Vektor des externen Mikrowellen-Felds
$B_2$	Effektiver Anteil des externen Radiofrequenz-Felds
$\mathbf{B}_2$	Vektor des externen Radiofrequenz-Felds
cw	engl. <i>continuous wave</i>
dHS	Dimension des Hilbertraumes
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dq	engl. <i>double quantum</i>
$e$	Elementarladung, $1.602 \cdot 10^{-19}$ As
ENDOR	engl. <i>electron nuclear double resonance</i>
EPR	engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>
ESEEM	engl. <i>electron spin echo envelope modulation</i>
EZ	Elektron-Zeeman
Fa.	Firma
FID	engl. <i>free induction decay</i>
FT	Fourier-Transformation
$\mathbf{g}$	g-Tensor
$g_e/g_n$	g-Faktor des Elektrons / Kernels
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum, $6.626176 \cdot 10^{-34}$ Js
$\hbar$	$h/2\pi$ , $1.054571596 \cdot 10^{-34}$ Js
$\hat{\mathcal{H}}$	Spin-Hamilton-Operator

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}}$	Hamilton-Operator der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KZ}}$	Hamilton-Operator der Kern-Zeeman-Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{HFS}}$	Hamilton-Operator der Hyperfein-Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KQ}}$	Hamilton-Operator der Kern-Quadrupol-Wechselwirkung
HTA	engl. <i>high turning angle</i>
HYSCORE	engl. <i>hyperfine sublevel correlation</i>
I	Kernspin
<b>I</b>	Vektor des Kernspin-Operators
$k_B$	Boltzmann Konstante $1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k	Modulationstiefenparameter
KQ	Kern-Quadrupol
KZ	Kern-Zeeman
$m_i$	i-tes Moment
$m_I$	Magnetisches Quantenzahl des Kernspins
$m_S$	Magnetisches Quantenzahl des Elektronspins
$M_S$	Übergangsmoment des Elektronspins
MW	Mikrowellen
$M_0$	Gleichgewichtsmagnetisierung
<b>M</b>	Magnetisierungsvektor ( $M_x, M_y, M_z$ )
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
<b>Q, Q<sub>ij</sub></b>	Kern-Quadrupol-Kopplungstensor, Elemente
$q, q_{ij}$	elektrischer Feldgradient
RF	Radiowellen-Frequenz
RT	Raumtemperatur
S	Elektronenspin
<b>S</b>	Vektor des Elektronenspin-Operators
SMART	engl. <i>single pulse matched resonance transfer</i>
S/N	Signal-zu-Rauschen
sq	engl. <i>single quantum</i>
$\hat{S}$	Elektronenspin-Operator
$t_d$	Totzeit des Resonators
$t_p$	Pulslänge
$t_{srt}$	engl. <i>shot repetition time</i> , Repetitionszeit eines Experiments
$T_1$	Longitudinal Relaxationszeit
$T_2$	Transversal Relaxationszeit
$T_m$	Phasengedächtniszeit des Elektronspins
T	Entwicklungszeit
TWT	engl. <i>travelling wave tube</i>
U	Unitäre Propagator
V	Volumen
$\alpha$	Spin-Zustand $ m_S = +1/2\rangle$
$\alpha, \beta, \gamma$	Euler'sche Winkeln
$\beta$	Spin-Zustand $ m_S = -1/2\rangle$

---

$\beta$	Flipwinkel
$\beta_e$	Bohr'sches Magneton
$\beta_n$	Bohr'sches Kernmagneton
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis
$\delta t$	Inkrementierungszeit eines Experiments
$\eta$	Asymmetrieparameter des Kern-Quadrupol-Kopplungstensors
$\eta_L$	Viskosität
$\theta$	Polarer Winkel zwischen $z$ -Achse und Radiusvektor
$\theta_k$	Tiltwinkel des effektiven Feldes
$\theta_{Kern}$	Polarwinkel zwischen dem Hyperfein-Tensor und dem $\mathbf{g}$ -Tensor
$\kappa$	Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante
$\mu$	magnetisches Moment
$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums, Induktionskonstante
$\nu$	Frequenz
$\nu_L$	Kern-Larmor-Frequenz
$\nu_{mw}$	Mikrowellen-Frequenz
$\nu_{rf}$	Radiowellen-Frequenz
$\nu_{\alpha,\beta}$	Übergangsfrequenz $ \alpha\rangle \leftrightarrow  \beta\rangle$
$\sigma$	Dichteoperator eines Spinsystems
$\sigma_0$	Dichteoperator in Boltzmann-Gleichgewicht
$\tau$	Zeit zwischen zwei Pulsen
$\tau_R$	Rotationskorrelationszeit
$\phi$	Polarwinkel in der $x, y$ -Ebene
$\phi_{Kern}$	Polarwinkel zwischen dem Hyperfein-Tensor und dem $\mathbf{g}$ -Tensor
$\phi$	Phase
$\psi$	Wellenfunktion
$\omega_1$	<i>on-resonance</i> Winkelnutations Frequenz des Elektronspins im MW-Feld
$\omega_2$	<i>on-resonance</i> Winkelnutations Frequenz im RF-Feld
$\omega_I$	Kern-Zeeman Frequenz in Winkelfrequenz Einheiten
$\omega_{MW}$	Winkel MW-Frequenz
$\omega_{RF}$	Winkel-Radiofrequenz
$\omega_S$	Resonanz Frequenz des Elektronspins in Labor-Koordinatensystem
$\Omega_S$	Resonance <i>off-set</i> des Elektronspins
$\omega_{\alpha,\beta}$	Winkel-Übergangsfrequenz $ \alpha\rangle \leftrightarrow  \beta\rangle$
$\mathbf{1}$	Einheitsoperator





# 1 Einleitung

Viele Übergangs-Metalle spielen in einer grossen Zahl von biologischen Prozessen, wie z. B. Elektronenübertragung, Sauerstoff-Aktivierung, Oxygenase, Oxidase, Sauerstoff-Transport und Antioxidant eine aktive Rolle [1, 2, 3]. Folglich sind biologisch essentielle Übergangs-Metalle ein Objekt intensiver Forschung [4]. Eine besondere Bedeutung wird dem Kupfer-Ion zugeschrieben. Kupfer ist ein bioessentielles Element, das für die Funktion zahlreicher natürlicher Proteine grundlegend ist. Durch die unterschiedliche Koordinationsgeometrie der Kupfer-Zentren und die Wahl der Liganden kann dieses Ion an vielen Prozessen teilnehmen. Ein bedeutender Aspekt ist die Wechselwirkung mit verschiedenen Aminosäuren, Peptiden und Proteinen, um die Aktivierung von Proteinen zu kontrollieren [5, 6]. Ausserdem spielen aktive Kupfer-Zentren eine wichtige Rolle in der homogenen [7, 8] und der heterogenen Katalyse [9, 10, 11].

Die Phosphorylierung von hydroxylierten Aminosäuren durch Kinasen ist ein wesentlicher Schritt biochemischer Signalkaskaden [12, 13]. Eine grosse Bedeutung hat dabei die Phosphorylierung von Tyrosylresten in Proteinen [14]. Durch die Variation der Phenol-Fragmente kann dieser Prozess inhibiert werden. Die Liganden mit der Fähigkeit zelluläre Signalkaskaden-Pfade zu stören, stellen attraktive Ziele für die Entwicklung von möglichen therapeutischen Hemmstoffen dar [15]. Der in dieser Arbeit untersuchte Kupfer(II)-Chelidamat Komplex mit kurzen Peptid-Ketten könnte eine entscheidende Rolle in der Hemmung von Tyrosinkinase<sup>1</sup> spielen. Diese sind als potentielle Liganden bereits getestet worden. Sie besitzen eine höhere Bindungsaffinität als die entsprechenden Analoga ohne Kupfer [16].

Die Kristallstruktur der Chelidamsäure wurde erst im Jahr 2000 aufgeklärt [17]. Im Jahre 1926 ist die erste Veröffentlichung über diese Substanz erschienen [18]. Chelidamsäure (4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarbonsäure) findet Verwendung in der Biochemie, organischen Chemie, Medizinchemie und sogar bei HIV Untersuchungen [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. In Abbildung 1.1 ist der Tautomere-Paar der Chelidamsäure dargestellt. Die Chelidamsäure ist ein interessanter und vielseitiger Ligand, der für die Koordinationschemie von besonderem Interesse ist. Sie kann als ein dreizähniger Chelatligand<sup>2</sup> fungieren, sie besitzt eine planare Struktur und ausserdem bietet sie die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbindung über die Sauerstoff-Kerne seiner Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe. Darüber hinaus kann die Carboxyl-Gruppe des Chelatliganden (Dipikolinat) manchmal zwei Metall-Kerne überbrücken. Die Koordination zu einem Metall-Ion kann durch monoanionische, dianionische oder neutrale Formen des Dipikolinats erfolgen. In der Lite-

---

<sup>1</sup>Sarcom

<sup>2</sup>Chelidamat zeigt als dreizähniger Chelatligand eine hohe Affinität zu Cu(II). Seine Stabilitätskonstanten betragen  $\log K_1 = 12.2$  ,  $\log K_2 = 9.9$  [27].

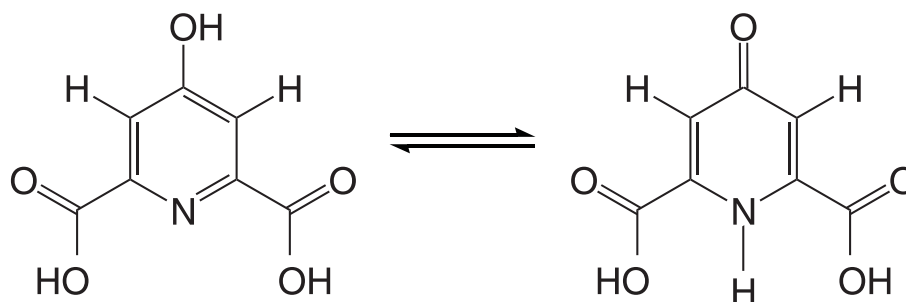


Abbildung 1.1: Tautomere Strukturen der Chelidamsäure

ratur [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34] wird über viele verschiedene Strukturen von Cu(II)-Dipic Komplexen, wie z. B. eine (a) mono-, (b) di-, (c) tri-, (d) penta- und (e) hexa-aquo Koordination, (f) ein Dimer und (g) verbrückte Versionen des Cu(II)-Dipic Komplexes berichtet. In Abbildung 1.2 ist eine schematische Darstellung der verschiedenen Komplexierungsmöglichkeiten skizziert. Das beträchtliche Interesse an der Koordinationschemie von Kupfer wird im wesentlichen durch unterschiedliche Anwendungen in der Biologie und Medizin verursacht [3]. Die Struktur und die Komplexeigenschaften des dreizähligen Chelatliganden Chelidamsäure mit Kupfer(II) sind bisher unbekannt.

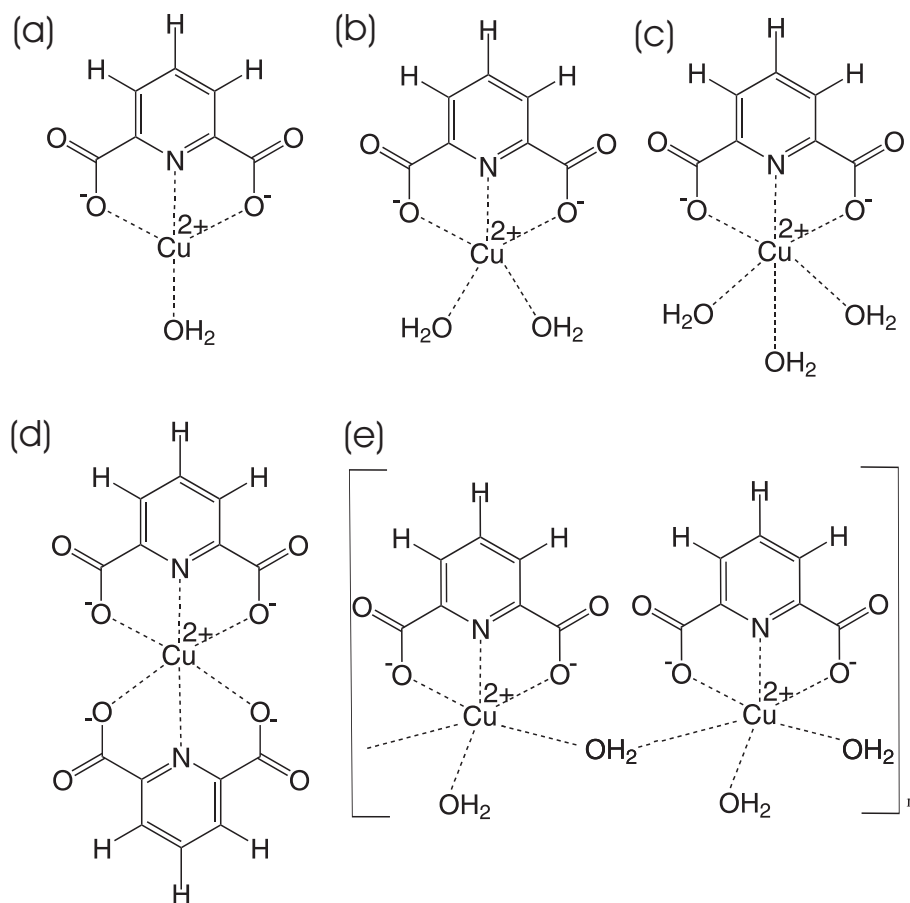
Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der Struktur des paramagnetischen Cu(II)-Chelidamat Komplexes mittels der Elektronen Paramagnetische Resonanz (engl. *electron paramagnetic resonance*, EPR). Hierzu werden Methoden der EPR-Spektroskopie verwendet, wie Hochfeld-EPR, cw<sup>3</sup> und Puls EPR-, Puls ENDOR<sup>4</sup>- und HYSCORE<sup>5</sup>-Techniken. Die EPR ist eine spektroskopische Methode, bei der die Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und magnetischen Momenten analysiert wird. Sie stellt eine zerstörungsfreie Methode dar und wird für Untersuchungen in Gasen, Lösungen und Festkörpern eingesetzt. Dabei können Informationen über die elektronische und geometrische Struktur, Bindungsverhältnisse, Dynamik, Konzentration und Lebensdauer erhalten werden. Des Weiteren können paramagnetische Spezies identifiziert werden. Folglich findet die EPR-Spektroskopie eine breite Anwendung [40].

Die Charakterisierung der Koordination des Cu(II)-Ions in einem Komplex oder in einem Protein erfordert die Bestimmung der Parameter des Spin-Hamilton-Operators des Systems mit angrenzenden Atomen. Informationen, die die EPR-Spektroskopie zur Verfügung stellt, werden durch die Analyse der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplungen erhalten. Ein Elektron ist meist von vielen Kernen mit magnetischen Moment umgeben. Aus den spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem Elektronen- und den Kernspins können Informationen über die Zusammensetzung, Struktur und Bindung von paramagnetischen Metall-Zentren gewonnen werden. Diese Kopplungen können aus charakteristischen Aufspaltungen bzw. Aufspaltungsmustern in einem EPR-Spektrum abgeleitet werden. In

<sup>3</sup>engl. *continuous wave*, cw

<sup>4</sup>engl. *electron nuclear double resonance*, ENDOR

<sup>5</sup>engl. *hyperfine sublevel correlation*, HYSCORE



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung der chemischen Strukturen der in Literatur bekannten Cu(II)-Dipic Komplexe: (a) [28], (b) [32,35], (c) [29, 33, 35, 36], (d) [28, 35, 37, 38] und (e) [39].

einem EPR-Spektrum ist jedoch häufig die Wechselwirkung mit den verschiedenen Kernen in der Umgebung spektral nicht aufgelöst. Somit können diese Information nicht unmittelbar erhalten werden. Durch moderne Methoden der EPR wie die ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Spektroskopie können diese Informationen jedoch gewonnen werden. Allerdings lassen sich mittels der EPR-Spektroskopie Art und Anzahl der direkten Liganden abschätzen, ebenso kann die Symmetrie des Komplexes bestimmt werden. Die ENDOR- und ESEEM-Methoden ergänzen sich. Für starke Kopplungen ist die ENDOR-Methode am besten geeignet. Hingegen sind die ESEEM- und HYSCORE-Methoden für schwache Hyperfein-Wechselwirkungen am wirksamsten.

Die Anwendung der Multifrequenz EPR ermöglicht eine genauere Bestimmung der Spin-Hamilton-Parameter. Zur Charakterisierung von paramagnetischen Verbindungen wurde die Multifrequenz EPR-Spektroskopie bereits erfolgreich verwendet [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47]. Nur durch die Kombination der Multifrequenz EPR-Spektroskopie mit computer-gestützten numerischen Simulationen ist es möglich, eine vollständige Information über

das untersuchte System zu erhalten.

Die EPR-Untersuchung des Kupfer(II)Chelidamat Komplexes in dieser Arbeit konzentriert sich auf Informationen, die aus  $\mathbf{g}$ -Tensor<sup>6</sup>, Kupfer Hyperfein-, Stickstoff Hyperfein- und Stickstoff Kern-Quadrupol-Wechselwirkungen gewonnen werden können. Diese Informationen werden durch die cw und Puls EPR-Technik erhalten. Eine zentrale Rolle bei der Charakterisierung des Cu(II)-Chelidamat-Komplexes wird den Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenspin  $S$  des ungepaarten Elektrons und den Kernspins  $I$  der direkt (stark gekoppelten) bzw. indirekt (schwach gekoppelten) benachbarten Kerne zugeschrieben. Diese Wechselwirkungen liefern wichtige Informationen über die Struktur des untersuchten Komplexes.

Die vorliegende Arbeit wird in sieben Kapiteln unterteilt. Zuerst erfolgt das einleitende erste Kapitel, das das untersuchte System vorstellt. Aufbauend auf den theoretischen Grundlagen der EPR im Kapitel 2 werden die Methoden der Puls EPR-Spektroskopie im Kapitel 3 vorgestellt. Danach werden die verwendeten EPR-Spektrometer im Kapitel 4 kurz erwähnt und die Analyse der Spektren sowie die numerische Simulation im Kapitel 5 erläutert. Das sechste Kapitel beschreibt die erhaltene Ergebnisse und deren Diskussion, die im folgenden näher beschrieben werden.

In dessen erstem Teil soll der  $\mathbf{g}$ -Tensor mittels der Multifrequenz EPR-Spektroskopie bestimmt werden. Durch Hochfeld-EPR soll eine genauere Bestimmung der Werte des  $\mathbf{g}$ -Tensors erzielt werden. Der  $\mathbf{g}$ -Tensor lässt direkte Rückschlüsse über die elektronische Struktur des Komplexes zu. Durch cw EPR-Spektroskopie soll ein Einblick in die erste Koordinationssphäre des Kupfer-Ions gewonnen werden. Eine Analyse weiterer durch ENDOR- und HYSCORE-Methoden gewonnenen Daten erfordern die Kenntnis des  $\mathbf{g}$ -Tensors. Somit spielt die Bestimmung des  $\mathbf{g}$ -Tensors eine wichtige Rolle für diese Arbeit. Eine genaue Analyse der elektronischen Struktur und der Geometrie der Komplexierung des spintragenden Kupfer(II)-Zentrums und seiner Umgebung wird durch die Anwendung der Puls ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Methoden ermöglicht. Für verlässliche und präzise Aussagen über die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung von sowohl stark als auch schwach gekoppelten Kernen werden orientierungs-selektive hochauflösende ENDOR- und HYSCORE-Experimente an verschiedenen Magnetfeld-Positionen durchgeführt.

Im zweiten Teil wird gezeigt, wie die Kopplungen des Stickstoff-Kerns zum Kupfer-Ion mit der hochauflösenden Puls ENDOR-Technik bestimmt werden können. Die orientierungs-selektiven ENDOR-Spektren ermöglichen nicht nur die Erhöhung der Auflösung der Spektren in der gefrorenen Lösung (ungeordneter Festkörper), sondern liefern auch Informationen über die relative Orientierung von  $\mathbf{g}$ -Tensor und Hyperfein- bzw. Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor. Diese Informationen erlauben die Aufklärung der geometrischen und elektronischen Struktur des Cu(II)-Chelidamat Komplexes.

In EPR-Spektren werden Hyperfein-Kopplungen mit weiter entfernten bzw. indirekt gekoppelten Kernen nicht aufgelöst. Dadurch sind Informationen über diese Kopplungen

---

<sup>6</sup>Aufgrund der Transformationseigenschaften von  $\mathbf{g}$  ist es besser von einer Wechselwirkungsmatrix zu sprechen. Da nur die Grösse  $\mathbf{g}\mathbf{g}^T$  einen Tensor darstellt, bezieht sich die Bezeichnung  $\mathbf{g}$ -Tensor in dieser Arbeit auch nur auf diese Grösse.

nicht zugänglich. Die ESEEM- und HYSCORE-Spektroskopie ermöglichen die Untersuchung dieser Wechselwirkungen.

Im dritten Teil werden die Hyperfein-Wechselwirkungen von indirekt bzw. schwach gekoppelten Kernen beschrieben. Die 2D HYSCORE-Methode bietet eine bessere Auflösung von überlappenden Signalen als die 1D ESEEM-Methode. Die orientierungs-selektiven HYSCORE-Spektren erlauben eine vollständige Bestimmung des Stickstoff Hyperfein- und des Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors. Eine Isotopen-Markierung von Stickstoff-Kern kann die Zuordnung und Analyse von Signalen erleichtern.

Der vierte Teil beschreibt die Hyperfein-Wechselwirkungen von  $^1\text{H}$ -Wasserstoff-Kernen des Chelidamat-Liganden. Diese Hyperfein-Wechselwirkungen werden mit Multifrequenz Puls ENDOR-Methoden untersucht.

Ausserdem wird der Einfluss der Solvenswechselwirkungen auf den  $\mathbf{g}$ -Tensor untersucht. Die  $g_{\parallel}$ - und  $A_{\parallel}$ -Komponenten reagieren besonders empfindlich auf eine Änderung der Koordination des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions. Diese Untersuchung von  $\text{Cu(II)}$ -Chelidamat in verschiedenen Lösungsmitteln trägt zum Verständnis der Eigenschaften eines potentiellen Inhibitors und den Wechselwirkungen mit seiner Umgebung bei.

Im letzten Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst.



## 2 Theoretische Grundlagen der Elektronen Paramagnetischen Resonanz

Die Elektronen Paramagnetische Resonanz (EPR) hat sich seit den Pionierarbeiten von Zavoisky [48] zu einer wichtigen Untersuchungsmethode in der Chemie, Physik, Biologie und den Materialwissenschaften entwickelt.

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der EPR-Spektroskopie erläutert, die für das Verständnis der hier durchgeführten Messungen notwendig sind. Zunächst werden die Parameter des Spin-Hamilton-Operators und ihr Bezug zur Struktur der Übergangsmetall-Komplexe, insbesondere von Cu(II)-Komplexen, beschrieben. Dabei wird hauptsächlich Bezug auf die Spinsystemen  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$ , für  $^1\text{H}$  und  $^{15}\text{N}$  Kerne, und  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = 1$ , für  $^2\text{D}$  und  $^{14}\text{N}$  Kerne, genommen. Ein Unterschied zwischen den direkt und indirekt gekoppelten Kerne wird dabei diskutiert. Die in diese Arbeit verwendete Orientierungs-Selektion wird näher erläutert. Anschliessend wird die EPR-Spektroskopie an Cu(II)-Komplexen beschrieben.

### 2.1 Der Spin-Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}$  beschreibt die Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems. Er beinhaltet alle Energiebeiträge des Spinsystems. Zur Beschreibung der EPR-Spektren können im Hamilton-Operator bestimmte Beiträge vernachlässigt werden. Dies erleichtert die Analyse der EPR-Spektren [49].

Die Beschreibung der Wechselwirkungsenergie eines paramagnetischen Atoms in einem konstanten äusseren Magnetfeld  $B_0$  ist durch folgenden Spin-Hamilton-Operator<sup>1</sup>  $\hat{\mathcal{H}}$  gegeben [49, 50, 51]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{KZ}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{HFS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{KQ}} \quad (2.1)$$

mit

- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}}$ , Zeeman-Wechselwirkung der Elektronen mit dem äusseren Magnetfeld
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{KZ}}$ , Zeeman-Wechselwirkung der Kerne mit dem äusseren Magnetfeld

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit bezeichnen fett gedruckte Formelzeichen Vektoren und Tensoren. Alle Terme der Hamilton-Operatoren sind dabei in Frequenzeinheiten angegeben, d.h. sie werden durch das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  geteilt.

- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{HFS}}$ , Hyperfein-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen
- $\hat{\mathcal{H}}_{\text{KQ}}$ , Kern-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Kerns und dem Gradienten des elektrischen Felds.

In der Hochfeld-Näherung mit  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}} \gg \hat{\mathcal{H}}_{\text{NZ}}, \hat{\mathcal{H}}_{\text{HFS}}$  stellt der Elektron-Zeeman-Term die stärkste Wechselwirkung dar. In dieser Näherung ist die Quantisierungsachse des Elektronenspins hauptsächlich durch die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung bestimmt. Der Einfluss der Kernspins auf diese Achse ist vernachlässigbar klein. Kern-Zeeman- und die Hyperfein-Wechselwirkung sind oft von gleicher Grössenordnung. Somit erfährt der Kernspin eine Richtungsquantelung entlang der Richtung der Resultierenden aus Kern-Zeeman-Term und lokalem Feld. In der EPR-Spektroskopie lassen sich aus den in Gleichung 2.1 aufgeführten Wechselwirkungen sehr viele Informationen über die elektronische und geometrische Struktur einer paramagnetischen Verbindung erhalten. Sie liefern Informationen über den elektronischen Grundzustand, die 'site'-Symmetrie, die Spindichte-Verteilung, die Atomsorte, den Abstand, den Bindungstyp und elektrischen Feldgradienten bzw. die Ladungsverteilung. In den nächsten Abschnitten werden die einzelnen Energiebeiträge des Spin-Hamilton-Operators näher erläutert.

### 2.1.1 Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung und der g-Tensor

Der 'Zeeman-Effekt' bezeichnet die Aufhebung der Entartung der Energieniveaus von Elektronen- und Kernspins mit gleicher magnetischer Spinquantenzahl durch ein äusseres Magnetfeld. Die Wechselwirkung eines Elektronenspins  $\mathbf{S}$  mit einem äusseren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  ( $\mathbf{B}_0 = (0; 0; B_0)$ ) kann durch folgenden Elektron-Zeeman-Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}} = \frac{\beta_e}{h} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (2.2)$$

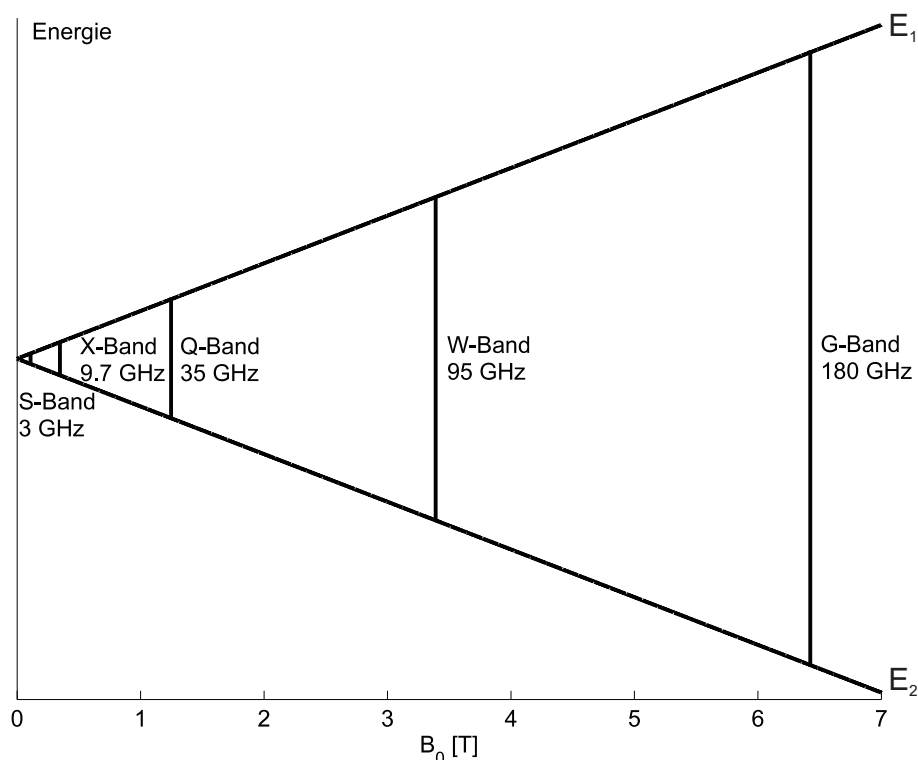
wobei  $\mathbf{g}$  der g-Tensor,  $h$  das Plank'sche Wirkungsquantum,  $\beta_e$  das Bohr'sche Magneton,  $B_0$  das äussere Magnetfeld und  $\mathbf{S}$  den Spinoperator bezeichnen.

Die Energieeigenwerte von  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}}$  sind

$$\begin{aligned} E_1 \left( m_S = +\frac{1}{2} \right) &= +\frac{1}{2} \frac{\beta_e}{h} g_e B_0 \\ E_2 \left( m_S = -\frac{1}{2} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{\beta_e}{h} g_e B_0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei  $m_S$  der Energiezustand des Elektrons,  $g_e$  der Elektron g-Faktor und  $\Delta E = E_1 - E_2 = g_e \frac{\beta_e}{h} B_0$  die Energiedifferenz sind (s. Abbildung 2.1). Für die meisten Übergangsmetall-Ionen stellt der Elektronen-Zeeman-Term bereits im X-Band die dominierende Wechselwirkung dar, ab dem W-Band gilt dies auch für die meisten anderen paramagnetischen Systeme [52].





**Abbildung 2.1:** Energieschema der Elektron-Zeeman-Aufspaltung für einen Elektronenspin  $S = \frac{1}{2}$  im äusseren Magnetfeld  $B_0$ . Die Abbildung zeigt die in dieser Arbeit verwendeten MW-Frequenzen und -Bänder.

## g-Tensor

Der Schwerpunkt des EPR-Signals im Spektrum wird durch die Spur des  $\mathbf{g}$ -Tensors bestimmt. Die  $g$ -Werte sind in der EPR-Spektroskopie von grosser Bedeutung, da sie wichtige Erkenntnisse über die Symmetrie und die molekulare Umgebung des untersuchten Komplexes liefern. Für ein freies Elektron ist der  $g$ -Wert isotrop und kann als skalarer Faktor  $g_e = 2.0023193043737(38)$  [53] angegeben werden. In Molekülen treten oft spezifische lokale (magnetische und elektrische) Felder auf, die die Symmetrie der Elektronenverteilung und damit den Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  beeinflussen können. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist der 'effektive Spin' nicht länger ein reiner Spinzustand, sondern umfasst auch eine Bahnkomponente. Dadurch weicht der effektive  $g$ -Wert von dem des freien Elektrons ab. Wenn sich das ungepaarte Elektron in den p-, d- oder f- Orbitalen des untersuchten Systems befindet, repräsentiert die Spin-Bahn-Kopplung die Orientierungsabhängigkeit des effektiven  $g$ -Werts. Dies verursacht folglich eine  $g$ -Anisotropie, die durch den  $\mathbf{g}$ -Tensor beschrieben wird. Dieser  $\mathbf{g}$ -Tensor lässt sich durch eine Hauptachsentransformation diagonalisieren und hat die drei Hauptachsenwerte  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  und  $g_{zz}$ . Die relative Orientierung der  $\mathbf{g}$ -Tensorhauptachsen zu den molekularen Koordinaten kann nur eine quantenchemische Rechnung oder die Messung in einem orientierten Einkristall liefern. Im allgemeinen sind die  $\mathbf{g}$ -,  $\mathbf{A}$ -, und  $\mathbf{Q}$ -Wechselwirkungstensoren nicht kollinear,

so dass der  $\mathbf{g}$ -Tensor das Bezugssystem für die anderen Tensoren darstellt.

In Übergangsmetall-Komplexen wird der  $g$ -Wert weitgehend durch die Natur der direkt koordinierten Liganden an das Zentral-Ion bestimmt. Somit beinhaltet der experimentell erhaltende  $\mathbf{g}$ -Tensor Informationen über die Symmetrie und elektronische Struktur des paramagnetischen Metall-Ions [41]. Die Aufspaltung der Energieniveaus von d-Orbitalen der Übergangsmetalle liefert einen erheblichen Beitrag zur effektiven Elektron-Zeeman-Wechselwirkung. Diese Energiedifferenz ist von der Natur der Liganden abhängig.

Für eine orthorhombische Symmetrie mit  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  ist die Orientierungsabhängigkeit des  $g$ -Werts durch

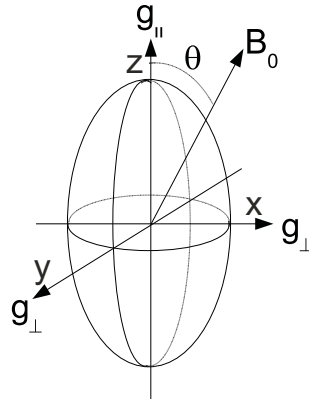
$$g(\theta, \phi) = \sqrt{g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta} \quad (2.4)$$

gegeben. Die polaren Winkel  $(\theta, \phi)$  beschreiben die Orientierung des  $\mathbf{g}$ -Tensors (im Hauptachsensystem) zum Magnetfeld  $B_0$ .

Für eine kubische Symmetrie gilt  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{iso}$ .

In Abbildung 2.2 ist der  $\mathbf{g}$ -Tensor für eine axiale Symmetrie mit  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} \neq g_{zz} = g_{\parallel}$  schematisch dargestellt. Die  $z$ -Achse dieses axialen Ellipsoids ist die Rotationssymmetrieachse, so dass die Gleichung 2.4 folgende Form annimmt:

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta} \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines axialen Ellipsoids mit den Hauptachsen des  $\mathbf{g}$ -Tensors und deren Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$ .

In ungeordneten (polykristallinen) Pulverproben oder gefrorenen Lösungen haben die Moleküle eine statistische Verteilung der Richtungen ihrer  $\mathbf{g}$ -Tensorachsen bezüglich des äußeren Magnetfelds  $B_0$ . Für den axialen Fall führt die  $g$ -Anisotropie zu einer charakteristischen Linienform, die später für ein axiales Kupfer-Spektrum (s. Abbildung 2.3 (a), Seite 16) näher erläutert wird. Aus ihr können die  $\mathbf{g}$ -Tensorhauptwerte bestimmt werden. Aufgrund der schnellen Molekülbewegung wird in Flüssigkeiten die  $g$ -Anisotropie

ausgemittelt, so dass ein mittlerer isotroper  $g_{iso}$ -Faktor nach Gleichung 2.6 erhalten wird.

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) = \frac{1}{3} \text{Spur}(\mathbf{g}). \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung eines Kernspins  $\mathbf{I} \neq 0$  mit einem äusseren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  wird durch den Kern-Zeeman-Hamilton-Operator beschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KZ}} = -g_n \frac{\beta_n}{h} \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.7)$$

wobei  $g_n$  den Kern-g-Faktor,  $\beta_n$  das Kern-Magneton und  $\mathbf{I}$  den Kernspin-Operator bezeichnen.

Der  $g_n$ -Wert stellt für jeden Kern eine charakteristische Grösse dar. Er wird durch das skalare  $g_n$  dargestellt, da die  $g_n$ -Anisotropie sehr klein im Verhältnis zur EPR-Auflösung ist. Der Kern-Zeeman-Term hat nur einen geringen Einfluss auf die gemessenen EPR-Spektren. Dies lässt sich durch den Vergleich der Elektron-Zeeman- mit der Kern-Zeeman-Wechselwirkung erklären. Für ein Wasserstoff-Atom z. B. beträgt das Verhältnis dieser Wechselwirkungsterme  $\frac{g_e \beta_e}{g_n \beta_n} \approx 660$  für  $g_e = 2$  und  $g_n = 5.585^2$ . Im Fall der ENDOR- oder ESEEM-Spektroskopie gewinnt hingegen die Kern-Zeeman-Wechselwirkung an Bedeutung und kann zur Zuschreibung der Signale benutzt werden.

### 2.1.3 Die Hyperfein-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  mit dem lokalen Magnetfeld, das von einem benachbarten Kernspin  $\mathbf{I}_i$  erzeugt wird, verursacht die Hyperfein-Aufspaltung (HFS). Die Hyperfein-Wechselwirkung kann dabei in einen isotropen Anteil (Fermi-Kontakt-Term)  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{iso}}$  und einen anisotropen (Elektron-Kern) Dipol-Dipol-Kopplungsterm  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{dip}}$  aufgespalten werden

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{HFS}} &= \hat{\mathcal{H}}_{\text{iso}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{dip}} \\ &= a_{i,\text{iso}} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_i + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_{i,\text{dip}} \cdot \mathbf{I}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei  $a_{i,\text{iso}}$  die isotrope,  $\mathbf{A}_{i,\text{dip}}$  die anisotrope Hyperfein-Kopplung und  $\mathbf{A}_i$  den gesamten Hyperfein-Kopplungstensor bezeichnen. Die Summation über  $i$  erstreckt sich dabei über die Kernspins  $N$ , die mit dem Elektronenspin  $\mathbf{S}$  in Wechselwirkung treten.

Die **Fermi-Kontakt-Wechselwirkung** wird durch eine nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort verursacht. Die isotrope Hyperfein-Kopplung  $a_{i,\text{iso}}$  wird von der Elektronenspindichte in den s-Orbitalen verursacht und liefert somit Informationen über die Spindichteverteilung in paramagnetischen Verbindungen. Die Spindichte wird durch eine Metall-Ligand-Bindung auf den Liganden übertragen. Im

<sup>2</sup>Alle anderen Isotope haben noch kleinere  $g_n$ -Faktoren, ausser  $^3\text{H}$ .

allgemeinen ist jedoch der Anteil der Spindichte am Ort des Liganden gering. Das ungepaarte Elektron befindet sich in Übergangsmetall-Komplexen in den höheren p-, d- oder f-Orbitalen. In vielen dieser Komplexe kann auch ein Anteil der Spindichte durch Spinpolarisation von s-Orbitalen verursacht werden [54, 55]. Alle diese Anteile der Spindichte tragen zur isotropen Hyperfein-Kopplung bei. Die Hyperfein-Kopplung von unterschiedlichen Isotopen, z. B.  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$ , des gleichen chemischen Elements ist proportional zu deren  $g_n$ -Werten. Der isotrope Anteil  $a_{iso}$  lässt sich aus folgender Formel berechnen:

$$a_{iso} = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{\mu_0}{h} g_e g_n \beta_e \beta_n |\Psi(0)|^2 = \frac{1}{3} \text{Spur}(\mathbf{A}) \quad (2.9)$$

wobei  $\mu_0$  die Vakuumpermeabilität und  $|\Psi(0)|^2$  die Wahrscheinlichkeitsdichte des ungepaarten Elektrons im s-Orbital am Kernort darstellen. Die **anisotrope Hyperfein-Aufspaltung**  $\mathbf{A}_{\text{dip}}$  ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und den magnetischen Momenten der Kerne. Der anisotrope Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung ergibt sich aus

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}} = \frac{\mu_0}{4\pi h} g_e g_n \beta_e \beta_n \left( \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} \right), \quad (2.10)$$

wobei  $r$  der Abstand zwischen den Elektronen und dem Kernspin ist.

Dieser Anteil stellt den spurlosen Dipol-Dipol-Tensor der Hyperfein-Wechselwirkung dar und enthält keine isotropen Anteile. Aus der anisotropen Hyperfein-Kopplung lässt sich anhand eines Punkt-Dipol-Modells der effektive Abstand  $r_{eff}$  zwischen Elektronen und Kern berechnen. Somit liefert die anisotrope Hyperfein-Wechselwirkung Informationen über den Abstand und die Orientierung des Kernspins zum Elektronenspin. Im Rahmen des Punkt-Dipol-Modells wird angenommen, dass der Abstand zwischen den Elektronen und dem Kernspin deutlich grösser als deren räumliche Ausdehnung ist. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist von der relativen Orientierung der magnetischen Momente und deren Anisotropie abhängig. Wenn das ungepaarte Elektron in den p-, d-, und f-Orbitalen lokalisiert ist, so wird eine reine dipolare Kopplung erwartet. Jedoch wird in einer kugelsymmetrischen Umgebung der anisotrope Beitrag der Hyperfein-Wechselwirkung ausgemittelt, z. B. durch die molekulare Bewegung in der Lösung. In der ENDOR-Spektroskopie von Übergangsmetall-Komplexen ist die Punkt-Dipol-Näherung häufiger verwendet worden, um auf Basis der Hyperfein-Wechselwirkung eine Abstandsabschätzung zu Wasserstoff-Atomen vorzunehmen.

Die Symmetrie des  $\mathbf{A}$ -Tensors wird auf ähnliche Weise wie die Symmetrie des  $\mathbf{g}$ -Tensors beschrieben.

kubische Symmetrie:  $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz} = a_{iso}$

axiale Symmetrie:  $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} \neq A_{zz} = A_{\parallel}$

orthorhombische Symmetrie:  $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$

Die polaren Winkel  $(\theta, \phi)$  beschreiben die Orientierung des  $\mathbf{g}$ -Tensors (Hauptachsensystem) zum äusseren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$ .

Der axiale Hyperfein-Kopplungstensor  $\mathbf{A}$  ergibt sich als Summe aus der isotropen und

anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{xx} & & \\ & A_{yy} & \\ & & A_{zz} \end{bmatrix} = \mathbf{1}a_{\text{iso}} + \begin{bmatrix} -A_{\text{dip}} & & \\ & -A_{\text{dip}} & \\ & & 2A_{\text{dip}} \end{bmatrix}, \quad (2.11)$$

wobei  $\mathbf{1}$  die Einheitsmatrix und

$$A_{\text{dip}} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{g_e g_n \beta_e \beta_n}{hr^3} \quad (2.12)$$

darstellen.

Aus der Messung von  $\mathbf{A}$  können Informationen über die Elektronenspindichte an den einzelnen Atompositionen des Molekül-Komplexes gewonnen werden.

Da der  $\mathbf{g}$ -Tensor im allgemeinen das molekulare Referenzsystem darstellt, ist die Orientierung der  $\mathbf{A}$ -Matrix zum  $\mathbf{g}$ -Tensor wohl definiert. Wenn die  $\mathbf{A}$ -Matrix in einem Koordinatensystem definiert ist, in dem die Achsen nicht kollinear sind, wird sie mit Hilfe der Euler'schen Rotationsmatrizen  $\mathbf{R}$  entsprechend zum Bezugssystem ( $\mathbf{g}$ -Tensor) definiert:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) \mathbf{A} \mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma)^T.$$

Die Hyperfein-Wechselwirkung beinhaltet Informationen über die Spindichte-Verteilung, die Art der koppelnden Kerne, die Art der chemischen Bindung zwischen den Atomen im betrachteten Molekül, sowie über den Abstand zwischen den ungepaarten Elektronen und benachbarten Kernen. Alle diese Informationen können benutzt werden, um die elektronische Struktur und Geometrie des Moleküls aufzuklären.

### 2.1.4 Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Kerne mit einem Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  besitzen ein elektrisches Kern-Quadrupolmoment. Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung beschreibt die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten  $eq$  am Kernort:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KQ}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{I}_i \quad (2.13)$$

Der Kern-Quadrupol-Kopplungstensor  $\mathbf{Q}$  ist symmetrisch ( $Q_{ij} = Q_{ji}$ ) und spurlos ( $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$ ). Die Diagonaldarstellung des Kern-Quadrupol-Kopplungstensors ergibt folgende Formel

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_{xx} & & \\ & Q_{yy} & \\ & & Q_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\kappa(1 - \eta) & & \\ & -\kappa(1 + \eta) & \\ & & 2\kappa \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

mit der Kern-Quadrupol-Kopplungskonstanten  $\kappa$

$$\kappa = \frac{e^2 q Q}{4h} \quad (2.15)$$

und dem Asymmetrieparameter  $\eta$

$$\eta = \frac{Q_{xx} - Q_{yy}}{Q_{zz}}. \quad (2.16)$$

Der Asymmetrieparameter  $\eta$  beschreibt die Abweichung des Feldgradienten  $eq$  von der axialen Symmetrie mit  $|Q_{zz}| > |Q_{yy}| > |Q_{xx}|$  und  $0 \leq \eta \leq 1$ . Der elektrische Feldgradient charakterisiert die Symmetrie der Ladungsverteilung in der Umgebung des betrachteten Kerns. Die Ladungsverteilung ist abhängig von den Bindungen, die das Atom mit seinen Nachbarn eingeht. Der Beitrag der Ladungsverteilung der benachbarten Atome zum elektrischen Feldgradienten ist vernachlässigbar klein<sup>3</sup>. Somit kann die Kenntnis der experimentell zugänglichen Größen  $\kappa$  und  $\eta$  detaillierte Informationen über die Ladungsverteilung und somit auch über die Bindungsverhältnisse des betrachteten Atoms liefern. In EPR-Spektren ist die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung ein Effekt 2. Ordnung, der nur zu kleinen Verschiebungen der EPR-Linien führt. In ENDOR-Spektren hingegen ist diese ein Effekt 1. Ordnung.

## 2.2 Der gesamte Spin-Hamilton-Operator

Für einen Elektronenspin  $S$ , der an  $N$  Kernspins  $I_i$  gekoppelt ist, wird der gesamte Spin-Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}$  durch die folgende Gleichung definiert.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_{\text{EZ}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{KZ}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{HFS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{KQ}} \\ &= \frac{\beta_e}{h} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \frac{\beta_n}{h} \sum_{i=1}^N g_{n,i} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i + \sum_{i=1}^N \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{I}_i \end{aligned} \quad (2.17)$$

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen lässt sich der Spin-Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}$  vereinfachen. Das wird in dieser Arbeit für den jeweiligen speziellen Fall später besprochen.

---

<sup>3</sup>Am benachbarten Atom wird der vom Kern ausgehende elektrische Feldgradient mit der Abstandsabhängigkeit  $r^{-3}$  und durch die Elektronenabschirmung des Atoms reduziert.

## 2.3 Orientierungs-Selektion in ungeordneten Systemen

Eine genaue strukturelle Charakterisierung einer paramagnetischen Verbindung im Festkörper ist im allgemeinen nur mit Einkristallen möglich. Die Herstellung von Einkristallen ist oft nicht möglich, so dass nur ungeordnete, polykristalline Pulverproben erhalten werden. Für die EPR-Spektroskopie werden die Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln vollständig aufgelöst und eingefroren. Die erhaltene polykristalline oder glasartig erstarrte Matrix enthält dann Moleküle, die in der Probe statistisch über alle Winkel orientiert sind.

Die EPR-Spektren von Pulverproben oder gefrorenen Lösungen bestehen aus einer Überlagerung aller möglichen EPR-Linien, die aus den unterschiedlich orientierten paramagnetischen Zentren resultieren. In Abbildung 2.3 ist ein charakteristisches EPR-Pulverspektrum dargestellt. Da alle Orientierungen gleichwahrscheinlich sind, ist die Intensität für einen axialsymmetrischen Komplex im  $g_{\perp}$ -Bereich grösser als im  $g_{\parallel}$ -Bereich.

Das beobachtete Pulverspektrum stellt eine Superposition der Übergänge einzeln orientierter und äquivalenter Spins dar. Durch die Überlagerung der Linien aus den verschiedenen Einkristallspektren und durch die höhere Anzahl der benachbarten wechselwirkenden Kerne wird das Spektrum komplexer und unstrukturierter. Die charakteristische inhomogene Linienbreiten sind mehr verbreitert als die homogene Linienbreiten. Diese inhomogene Verbreiterung wird aufgrund der nichtaufgelösten Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplungen bzw. infolge dipolarer Wechselwirkungen mit umgebenden magnetisch aktiven Kernen verursacht. Ein ENDOR-Spektrum wird immer auf einen bestimmten EPR-Beobachterübergang bzw. Magnetfeldwert  $B_{res}$  und somit auf einen bestimmten  $g$ -Wert bezogen. So können in ungeordneten Systemen durch Orientierungs-Selektion im EPR-Spektrum ein Satz der Orientierungen des Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensors für das ENDOR-Experiment ausgewählt werden (s. Abbildung 6.10 auf Seite 93). Nur die ausgewählten Orientierungen des eingestellten Magnetfelds liefern einen Beitrag zum ENDOR-Spektrum<sup>4</sup>. Die Resonanzbedingung lässt sich durch Gleichung 2.18 beschreiben.

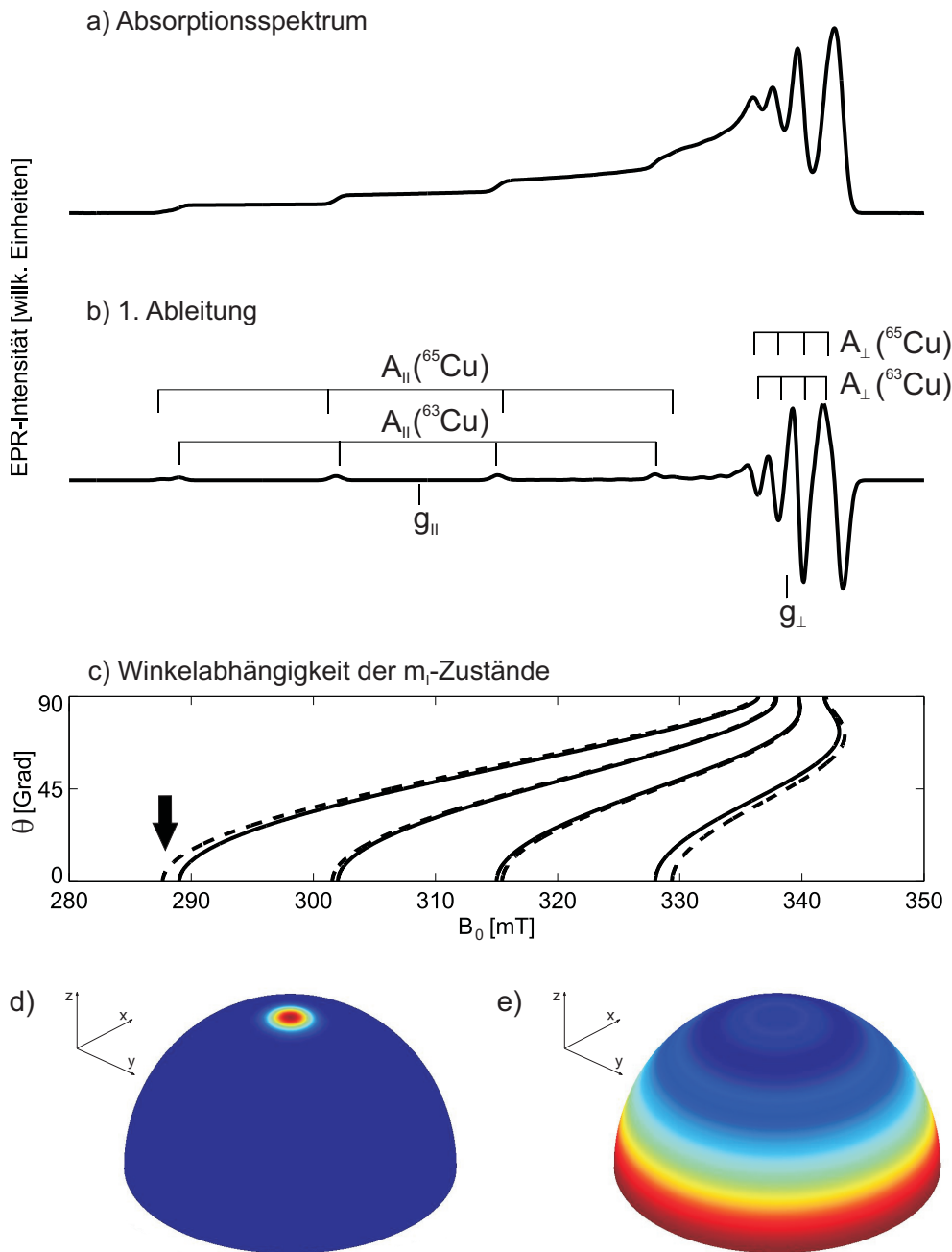
$$B_{res} = \left[ \frac{h\nu - \sum_i \mathbf{A}(\theta, \phi) \mathbf{m}_i}{\mathbf{g}(\theta, \phi) \beta_e} \right] \quad (2.18)$$

mit

$$\mathbf{g}(\theta, \phi) = \left( \sum_i (\mathbf{g}_i \mathbf{h}_i)^2 \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \mathbf{A}(\theta, \phi) = \left( \frac{\sum_i (\sum_j \mathbf{A}_{ji} \mathbf{g}_j \mathbf{h}_j)^2}{\mathbf{g}(\theta, \phi)} \right)^{1/2}, \quad (2.19)$$

wobei  $\nu$  die MW-Frequenz,  $\mathbf{A}$  der Hyperfein-Wechselwirkungstensor des Kernels und  $g$  der effektive  $g$ -Wert sind. Durch  $h_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) in Gleichung 2.20 werden die Richtungs cosinus

<sup>4</sup>Ohne Rücksicht auf die MW-Puls-Anregungsbreite.



**Abbildung 2.3:** X-Band EPR-Spektrum für einen axialen Cu(II)-Komplex mit den beiden  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{65}\text{Cu}$ -Isotopen ( $I = \frac{3}{2}$ ,  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ) als a) Absorptionsspektrum und b) 1. Ableitung von a). In c) ist die Abhängigkeit der Resonanzfeldlinien vom Winkel  $\theta$  für  $^{63}\text{Cu}$  (durchgezogene Linie) und  $^{65}\text{Cu}$  (gestrichelte Linie) skizziert. Darstellung der Einheitskugeln für die Erklärung der Orientierungs-Selektion eines MW-Pulses bei einem Magnetfeld von d) 280 mT und e) 336 mT des oben dargestellten X-Band EPR-Spektrums. Die Regionen starker Anregung sind rot und die nicht-angeregten Bereiche blau dargestellt. Im axialen Fall ist der  $g$ -Wert nicht vom Winkel  $\phi$  abhängig, sondern nur von  $\theta$ . Es gibt also eine eindeutige Beziehung zwischen dem  $g$ -Wert und dem Winkel  $\theta$ .



des Magnetfelds im Hauptachsensystem des  $\mathbf{g}$ -Tensors beschrieben.

$$\begin{aligned} h_1 &= \sin \theta \cos \phi \\ h_2 &= \sin \theta \sin \phi \\ h_3 &= \cos \theta \end{aligned} \quad (2.20)$$

Die ENDOR-Frequenzen, die sich auf einen bestimmten Magnetfeldwert bzw.  $g$ -Wert beziehen, sind

$$\nu_{ENDOR}(B_0, m_S) = \left[ \sum_j \left[ \frac{m_S}{\mathbf{g}(\theta, \phi)} \left( \sum_j \mathbf{g}_j \mathbf{h}_j \mathbf{A}_{ji} \right) - h\nu_L \right]^2 \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

Da fast jede Orientierung mehrere Beiträge zum EPR-Spektrum liefert, wird im allgemeinen bei einem bestimmten Magnetfeldwert ein ganzer Satz möglicher Orientierungen ausgewählt. Im EPR-Pulverspektrum existieren sog. *'turning points'*, die Einkristall-ENDOR-Spektren liefern. An diesen Punkten wird in ungeordneten Probensystemen nicht eine Überlagerung, sondern eine ganz spezielle Orientierung des Zentrums selektiert, die zum ENDOR-Spektrum beiträgt. Im allgemeinen entspricht die Beobachterposition einer Auslenkung des EPR-Spektrums, die in der Abbildung 2.3 durch einen schwarzen Pfeil dargestellt ist. Die Orientierungs-Selektion hängt dabei von der Auflösung des EPR-Spektrums, vom Magnetfeld und von der Pulslänge bzw. Anregungsbandbreite ab. Für die ungeordneten Probensysteme ermöglicht die Orientierungs-Selektion Aussagen über die Struktur (bzw. gegenseitige Orientierung der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensoren zum  $\mathbf{g}$ -Tensor) und Spindichte-Verteilung der paramagnetischen Verbindungen.

## 2.4 Multifrequenz EPR-Spektroskopie

Um die strukturelle Charakterisierung einer paramagnetischen Verbindung mittels EPR-Methoden erfolgreich durchzuführen, ist es erforderlich zu überlegen, bei welchen Frequenzen unterschiedliche Wechselwirkungen optimal nachgewiesen werden können. Die optimale EPR-Frequenz hängt sehr stark vom untersuchten System ab. Viele der Informationen, die die EPR-Spektroskopie über die Struktur und Bindung von paramagnetischen Metall-Zentren zur Verfügung stellt, werden durch eine Analyse von  $\mathbf{g}$ -Tensor, Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplungen erhalten. Die Änderung des Magnetfelds  $B_0$  verändert häufig auch das Aussehen eines Spektrums und gibt zusätzliche Informationen, die die Interpretation erleichtern.

Die in dieser Arbeit verwendeten MW-Frequenzen mit den zugehörigen Magnetfeldern sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Aus Gleichung 2.1 ist ersichtlich, dass die Elektron- und Kern-Zeeman-Wechselwirkungen linear vom äusseren Magnetfeld  $B_0$  abhängen. Die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkungen sind dagegen vom Magnetfeld unabhängig. Je stärker das Magnetfeld ist, desto höher ist die MW-Frequenz. Somit werden bei höheren Frequenzen die Spektren

**Tabelle 2.1:** Unterschiedliche MW-Frequenzbänder mit MW-Frequenzen und entsprechenden äusseren Magnetfeldern  $B_0$  für  $g_e = 2$ .

MW-Band	MW-Frequenz [GHz]	Magnetfeld $B_0$ [T]
S - Band	4.0	0.14
X - Band	9.75	0.35
Q - Band	35.0	1.25
W - Band	94.0	3.36
G - Band	180.0	6.43

breiter<sup>5</sup>, wobei eine starke Erhöhung der MW-Frequenz zum vollständigen Verlust der Auflösung der Hyperfein-Struktur führen kann. Dies ist häufig in gefrorenen Lösungen der Fall, da hier eine Verteilung von  $\mathbf{g}$ -Tensoren vorliegt. Hingegen ist es bei höheren Frequenzen bzw. höheren Magnetfeldern möglich die Anisotropie des  $\mathbf{g}$ -Tensors aufzulösen, da die Linienbreite des EPR-Spektrums durch die  $g$ -Anisotropie dominiert wird. Ausgehend vom X-Band (9.75 GHz) zur Hochfeld-EPR im G-Band (180 GHz) wird dabei das EPR-Spektrum etwa um den Faktor 20 gestreckt. Die Hochfeld-EPR ermöglicht somit eine wirkungsvolle Untersuchung der  $\mathbf{g}$ -Tensor-Anisotropie.

Die Hyperfein-Kopplungen können am besten aufgelöst werden, wenn die  $g$ -Anisotropie vernachlässigbar oder grösser als die Hyperfein-Anisotropie ist<sup>6</sup>. So wird der Vorteil der niedrigen Frequenzen (S-Band, 4 GHz) ausgenutzt, um die Hyperfein-Wechselwirkungen von Kupfer-Komplexen besser aufzulösen [56, 57].

In der ENDOR-Spektroskopie kommt es häufig vor, dass sich die Signale von unterschiedlichen magnetisch aktiven Kernen überlappen. Diese Signalüberlappungen erschweren die Analyse und erfordern aufwendige Simulationen der Spektren. Folglich ist die optimale Auflösung der Hyperfein-Struktur und somit auch die Analyse der Spektren erst dann gegeben, wenn sich die Signale nicht überlappen. Eine gute Trennung, z. B. von  $^1\text{H}$ - und  $^{14}\text{N}$ -ENDOR Signalen, kann schon bei Q-Band Frequenzen erreicht werden.

<sup>5</sup>Dies gilt nur im dominanten Elektron-Zeeman-Fall.

<sup>6</sup>EPR-Linienbreiten können je nach dem relevanten Relaxationsmechanismus mit der MW-Frequenz zu- oder abnehmen

Durch geeignete Wahl des äusseren Magnetfelds ist es möglich, Einfluss auf eine feldabhängige Wechselwirkung zu nehmen. So kann erreicht werden, dass eine feldabhängige Wechselwirkung eine andere feldunabhängige Wechselwirkung 'auslöscht' bzw. aufhebt. Für einen indirekt gekoppelten  $^{14}\text{N}$ -Kern wird im X-Band der Fall einer 'exact cancellation'-Bedingung dann erreicht, wenn sich die Kern-Zeeman- und die Hyperfein-Wechselwirkung am Kernort gerade aufheben. Dieser spezieller Fall liefert ähnliche Informationen wie ein NQR-Experiment (engl. *nuclear quadrupole resonance*, NQR), das ohne äusseres Magnetfeld durchgeführt wird, mit dem Kern-Quadrupol-Wechselwirkung bestimmt werden kann. Mit Hilfe der ESEEM-Spektroskopie wird eine empfindlichere Detektion<sup>7</sup> der Kern-Quadrupol-Frequenzen über den Elektronenspin ermöglicht. Für ungeordnete Systeme führt dieser Effekt zu einer erheblichen Verschmälerung der ESEEM- bzw. Kern-Quadrupol-Linien. Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung kann somit genauer bestimmt werden als die Bestimmung von breiten Kern-Quadrupol-Linien des gleichen Kernels in anderen MW-Frequenzbändern.

Die niedrigeren Magnetfelder führen in der ESEEM-Spektroskopie zu einer Zunahme der Modulationsamplitude, da der Modulationstiefenparameter  $k$  für den Fall schwacher Hyperfein-Kopplungen ( $k \propto (\frac{B}{\nu_L})^2$ ) stark beeinflusst wird. Diese Vergrösserung der Modulationsamplitude hat eine bessere Auflösung der ESEEM-Frequenzen und somit eine wesentlich bessere Bestimmung des Hyperfein-Kopplungstensors zur Folge.

## 2.5 EPR-Spektroskopie von Kupfer(II)-Komplexen

In der Vergangenheit wurden EPR-Methoden umfassend verwendet, um die Eigenschaften von Cu(II)-Komplexen zu studieren [41]. Cu(II) besitzt die Elektronen-Konfiguration  $3d^9$ . Basierend auf der Ligandenkoordination und den spektroskopischen Eigenschaften sowie der Funktion des Kupfer-Ions sind einkernige Kupfer-Komplexe in Proteinen traditionell in zwei Typen unterteilt worden: Typ-1, die in blauen Kupfer-Proteinen gefunden werden, und 'normale' Kupfer-Komplexe vom Typ-2 [58, 59].

Die Verbindungen vom Typ-2 werden gewöhnlich von kleinen anorganischen Cu(II)-Komplexen gebildet, in denen Kupfer-Ionen in einer tetragonalen Umgebung der Liganden gefunden werden (quadratisch-planar, quadratisch-pyramidal oder oktaedrisch, abhängig von der Koordinationszahl).

Dagegen sind die Strukturen und Eigenschaften von Kupfer(II)-Komplexen des Typs-1 recht verschieden. Die Kupfer Hyperfein-Kopplungen für Typ-2-Komplexe haben eine relativ grosse und hoch anisotrope axiale Hyperfein-Aufspaltung,  $A_{\parallel}^{\text{Cu}} = 400\text{-}600\text{ MHz}$  und  $A_{\perp}^{\text{Cu}} = 50\text{-}100\text{ MHz}$ , mit der grössten Aufspaltung in derselben Richtung wie der grösste Wert des  $\mathbf{g}$ -Tensors [60, 61]. Ausserdem sind die Hauptachsenwerte des  $\mathbf{g}$ -Tensors und der Kupfer Hyperfein-Kopplungstensen häufig annähernd kollinear. Die entsprechenden Werte für Typ-1-Komplexe wie  $g_{\parallel}$ ,  $A_{zz}^{\text{Cu}}$ , und  $a_{\text{iso}}^{\text{Cu}}$  sind kleiner [60, 61].

Die axial koordinierten Liganden sind gewöhnlich viel schwächer gebunden als die äquatorialen Liganden. Erstere spielen sowohl für die magnetischen als auch für die optischen Eigenschaften der Kupfer-Komplexe nur eine geringe Rolle [62].

<sup>7</sup>Der Elektronenspin befindet sich dabei nicht im Nullfeld.

Die gesamte Symmetrie an der Position des Kupfer-Ions kann durch den Grad der Anisotropie der drei  $g$ -Hauptachsenwerte abgeleitet werden. Zusätzlich kann aus der Multiplizität der Ligand-Hyperfein-Struktur die genaue Zahl und die chemische Natur der direkt koordinierten Ligandatome abgeleitet werden. Dennoch kann sogar in gefrorenen Lösungen (ungeordneten Proben) der Metall-Komplexe ein direkt koordiniertes Atom mit einer mäßig grossen Hyperfein-Kopplung wesentlich zur Linienform des Pulverspektrums beitragen. Die allgemeine Form des Pulvermusters ist durch ausgewählte molekulare Orientierungen bestimmt, die die Resonanzbedingung an bestimmten gegebenen Feldwerten erfüllen. Die molekularen Orientierungen werden nicht nur durch die  $g$ -Anisotropie und den Hyperfein-Kopplungstensor des Zentral-Ions geregelt, sondern auch durch die Hyperfein-Wechselwirkung eines direkt gebundenen Atoms.

## 3 Methoden der EPR-Spektroskopie

Zur Aufklärung der elektronischen und geometrischen Struktur von paramagnetischen Verbindungen werden cw (engl. *continuous wave*) und Puls EPR-Methoden wie ENDOR, ESEEM und HYSCORE angewendet [63, 64]. Neben diesen existieren auch andere ein-dimensionalen (1D) und zweidimensionalen (2D) Methoden, die für die Untersuchungen von paramagnetischen Verbindungen angewendet werden können. Diese sind in der Literatur [65, 66, 67] zusammengefasst.

FS (engl. *field-swept*) cw und Puls EPR-Techniken liefern Informationen über die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung, die charakteristisch für den elektronischen Zustand des untersuchten Komplexes ist. Zusätzlich dazu können starke Hyperfein-Wechselwirkungen beobachtet werden, die Informationen über die Kopplungen zwischen dem ungepaarten Elektron (bzw. dem spintragenden Metall-Zentrum, in dieser Arbeit  $\text{Cu}^{2+}$ ) und den direkt benachbarten Kernen liefern. Die Puls ENDOR-Spektroskopie stellt Informationen über direkt (stark) und indirekt (schwach) gekoppelte Kerne zur Verfügung. Mit Hilfe der ESEEM- und HYSCORE-Spektroskopie können die Wechselwirkungen mit weiter entfernten bzw. indirekt gekoppelten Kernen ebenfalls untersucht werden. Die 1D-ENDOR- und -ESEEM-Experimente liefern für ein Spinsystem mit ungepaarten Elektronen 1D-NMR-Spektren. Mit der HYSCORE-Methode können 2D-Spektren in der EPR-Spektroskopie indirekt gemessen werden. Eine ausführlichere Beschreibung der allgemeinen und quantenmechanischen Grundlagen der Puls EPR-Methoden ist in der Literatur zu finden [40, 66, 68, 69, 70]. Im folgenden Kapitel werden hauptsächlich die Theorie der Puls EPR-Methodik und die Analyse der Spektren vorgestellt. Für die klassische Beschreibung des Spinsystems wird das Vektormodell der makroskopischen Magnetisierung eingeführt und mit einer quantenmechanischen Beschreibung verbunden.

### 3.1 cw EPR

In der cw EPR wird die MW-Frequenz konstant gehalten und das äussere Magnetfeld kontinuierlich variiert. Aufgrund einer phasensensitiven Messmethode wird die 1. Ableitung des Spektrums aufgezeichnet. Das Magnetfeld wird dabei mit zusätzlichen Spulen moduliert. Mit der Einstellung eines bestimmten Magnetfeldwerts wird auch ein bestimmter  $g$ -Wert eingestellt. Mit der Einstellung eines bestimmten Magnetfeldwerts wird auch ein bestimmter  $g$ -Wert eingestellt, bei dem die MW-Absorption stattfindet<sup>1</sup>. Der  $g$ -Wert liefert direkte Informationen über die elektronische Struktur des Systems. Je stärker das

---

<sup>1</sup>Die Resonanzbedingung wird durch die Elektron-Zeeman- und durch Hyperfein-Term bestimmt.

Magnetfeld, desto besser ist die Auflösung des  $g$ -Werts aufgrund des Elektron-Zeeman-Effekts.

In den meisten paramagnetischen Verbindungen ist das ungepaarte Elektron von vielen benachbarten magnetisch aktiven Kernen umgeben. Wenn die Hyperfein-Kopplung  $\mathbf{A}$  grösser als die natürliche EPR-Linienbreite ist, so werden die EPR-Linien in Abhängigkeit vom Kernspin  $I$  und der Anzahl an äquivalenten Kernen  $N$  in  $\prod (2N_k I_k + 1)$  Einzellinien aufgespalten. Somit nimmt die Zahl der EPR-Linien multiplikativ mit der Anzahl an koppelnden Kernen zu. Der Abstand der EPR-Linien entspricht dann der Hyperfein-Kopplung. Falls der Elektronenspin  $S$  mit mehreren Gruppen nicht-äquivalenter Kerne wechselwirkt, kann ein sehr kompliziertes Muster der Linien im EPR-Spektrum erhalten werden. Ausserdem verursachen die anisotropen Anteile der Hyperfein-Kopplung eine inhomogene Verbreiterung<sup>2</sup> der beobachteten EPR-Linie. Viele Hyperfein-Wechselwirkungen sind deswegen in der konventionellen EPR nicht aufgelöst.

Im allgemeinen sind in einem cw EPR-Spektrum nur die Kopplungen zu direkt benachbarten Kernen spektral aufgelöst. Dagegen können die Wechselwirkungen mit weiter entfernten Kernen nicht nachgewiesen werden. Um kleinere Hyperfein-Kopplungen aufzulösen, sind verschiedene Strategien zur Erhöhung der Spektrenauflösung notwendig, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

## 3.2 Puls EPR

Für den Fall  $S = \frac{1}{2}$  ist in Abbildung 2.1 die Aufspaltung der beiden bei  $B_0 = 0$  entarteten Energieniveaus durch ein äusseres Magnetfeld nach Gleichung 2.3 gezeigt. Die Population der beiden Energieniveaus erfolgt nach dem Boltzmann-Gesetz

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) = \frac{-g_{eff}\beta_e B_0}{k_B T}, \quad (3.1)$$

wobei  $N_+$  bzw.  $N_-$  die Besetzungszahlen der beiden Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$ ,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\Delta E = -g_{eff}\beta_e B_0$  darstellen. Im thermischen Gleichgewicht sind die individuellen ungepaarten Elektronenspins im äusseren Magnetfeld entlang von  $\mathbf{B}_0$  ( $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ) orientiert. Aufgrund der Besetzungsdifferenz ergibt sich unter dem Einfluss des äusseren Magnetfelds eine makroskopische Gesamtmagnetisierung  $\mathbf{M}$ . Für ein Ensemble von ungepaarten Elektronenspins resultiert die makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}$  aus der Vektorsumme über alle magnetischen Momente  $\mu_i$  im Volumen  $V$

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i. \quad (3.2)$$

Diese im thermischen Gleichgewicht sich einstellende Gleichgewichtsmagnetisierung  $\mathbf{M}_0$  wird als longitudinale Magnetisierung  $M_z$  bezeichnet, da sie parallel zum Magnetfeld  $B_0$  ( $\mathbf{M}_0 = (0, 0, M_z)$ ) orientiert ist. Dieser Besetzungsunterschied wird als Polarisation bezeichnet. Die makroskopische Magnetisierung stellt ein makroskopisches magnetisches

<sup>2</sup>Insbesondere in Festkörpern äussert sich dies häufig in Form einer Gauss-Linie.

Moment der Probe dar. Diese makroskopische Grösse erlaubt eine klassische Betrachtung der Phänomene der magnetischen Resonanz (s. Kapitel 3.2.1).

Im thermischen Gleichgewicht ist der Magnetisierungsvektor entlang des äusseren Magnetfelds ausgerichtet. Die individuellen Elektronenspins rotieren bzw. präzedieren im thermischen Gleichgewicht im Labor-Koordinatensystem<sup>3</sup> mit der Larmor-Frequenz  $\nu_L$  um das äussere Magnetfeld  $B_0$

$$\nu_L = \frac{g_e \beta_e}{h} B_0 = \frac{\gamma_e B_0}{2\pi}, \quad (3.3)$$

wobei  $\gamma_e$  das gyromagnetische Verhältnis der Elektronen bezeichnet.

Die cw EPR-Technik wird immer mehr durch die Puls EPR verdrängt. Während in der cw EPR-Spektroskopie die Probe einer kontinuierlichen MW-Strahlung ausgesetzt wird, werden in der Puls EPR-Spektroskopie kurze, MW-Pulse verwendet.

Für die nachfolgende Beschreibung der Puls EPR-Methode wird ein Koordinatensystem eingeführt, in dem das Labor-Koordinatensystem  $(x, y, z)$  durch ein rotierendes Koordinatensystem  $(x', y', z')$  ersetzt wird. Dies bietet den Vorteil, dass die zugehörigen Spin-Hamilton-Operatoren nicht mehr explizit zeitabhängig sind. Der Hamilton-Operator wird in ein System transformiert, welches mit der eingestrahnten MW-Frequenz um die  $z$ -Achse des Laborkoordinatensystems rotiert. In einem Puls-Experiment sind im rotierenden Koordinatensystem die MW-Pulse senkrecht zu  $B_0$  in  $x$ -Richtung angelegt. Diese Pulse verursachen am Probenort ein starkes zeitabhängiges und linear<sup>4</sup> polarisiertes magnetisches Feld  $B_1$ . Das linear polarisierte Magnetfeld  $B_1 = \cos(2\pi\nu_{MW}t)$  wird formal in zwei zirkular polarisierte Komponenten mit gleichen Amplituden aufgeteilt ( $B_{1,rechts} = \cos(2\pi\nu_{MW}t) + i \sin(2\pi\nu_{MW}t)$  und  $B_{1,links} = \cos(2\pi\nu_{MW}t) - i \sin(2\pi\nu_{MW}t)$ ). Rotiert eine Komponente in die gleiche Richtung wie das rotierende Koordinatensystem, so wird sie durch diese Transformation zeitunabhängig. Sie ist parallel zur  $x$ -Achse des rotierenden Koordinatensystems angeordnet. Die andere Komponente ist nicht-resonant und kann vernachlässigt werden, da sie zu einer sehr geringen, experimentell meist nicht nachweisbaren Verschiebung der Übergänge führt. Die makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}$  präzediert ohne MW-Anregung um die parallel zur  $z$ -Laborachse orientierte  $z'$ -Achse des rotierenden Koordinatensystems mit der 'offset'-Frequenz  $\Omega_S = \nu_L - \nu_{MW}$ . Das linear polarisierte Magnetfeld kann eine Drehung der makroskopischen Magnetisierung  $\mathbf{M}$  bewirken. Während der Dauer des Pulses  $t_p$  wird eine zusätzliche Präzession der makroskopischen Magnetisierung  $\mathbf{M}$  um  $B_1$  mit der Frequenz  $\nu_1 = \frac{\gamma_e B_1}{2\pi}$  verursacht<sup>5</sup>. Der Flipwinkel  $\phi$  der Magnetisierung  $\mathbf{M}_z$  um die  $x$ -Achse ist proportional zur effektiven Magnetfeldstärke  $B_1$  und der Dauer des Pulses  $t_p$  ( $\phi = \nu_1 t_p$ ). Die makroskopische Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht  $\mathbf{M}_0$  wird somit durch einen Flipwinkel von  $\phi = 90^\circ$  in eine Magnetisierung entlang der  $-y'$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems gedreht (s. Abbildung 3.1,

<sup>3</sup>Das Labor-Koordinatensystem besteht aus drei stationären zueinander senkrechten Achsen. Das äussere Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  ist entlang der  $z$ -Laborachse orientiert.

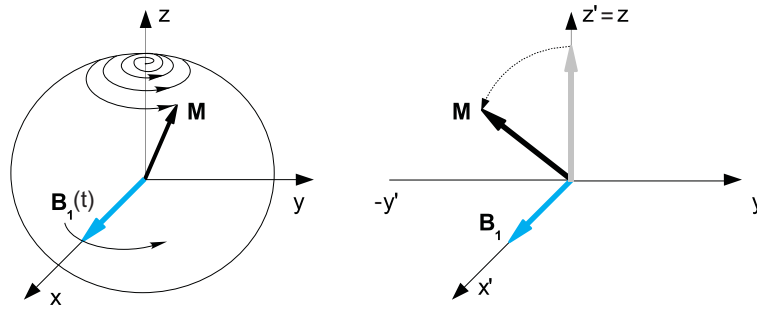
<sup>4</sup>Die Summe zweier gegeneinander rotierender zirkular polarisierter Magnetfelder kann als äquivalentes linear polarisiertes Magnetfeld angesehen werden.

<sup>5</sup>Während der Pulseinwirkung wird die Präzession um  $\mathbf{B}_0$  vernachlässigt. Diese sog. freie Evolution der Spins wird erst in Zeitbereichen ohne MW-Pulsanregung in Betracht gezogen.



rechts).

Bei einem resonant eingestrahlten MW-Puls der Dauer  $t_p = \frac{\pi}{2}$  bzw. bei 'on-resonance'-Magnetisierung ist die Resonanzbedingung  $\nu_{MW} = \frac{\gamma_e B_0}{2\pi} = \nu_L$  exakt erfüllt<sup>6</sup>, so dass die ursprüngliche longitudinale Magnetisierung  $M_z$  in eine transversale Magnetisierung in  $-y'$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems überführt wird. Im Labor-Koordinatensystem ergibt sich hingegen eine spiralförmige Bewegung der makroskopischen Magnetisierung (s. Abbildung 3.1, links), die sich aus einer Präzession mit der Larmor-Frequenz  $\nu_L$  um die  $z$ -Achse und einer Präzession mit der Frequenz  $\nu_1$  um die  $x$ -Achse des rotierenden Koordinatensystems zusammensetzt.



**Abbildung 3.1:** *links:* Bewegung des makroskopischen Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$  im Labor-Koordinatensystem, wobei das äussere Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  in  $z$ -Richtung und das linear polarisierte Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$  in  $x$ -Richtung wirken. Die spiralförmige Bewegung des Magnetisierungsvektors setzt sich aus einer Präzession des rotierenden Koordinatensystems mit der Larmorfrequenz  $\nu_L$  um die  $z$ -Achse und einer Präzession mit der Frequenz  $\nu_1$  um die  $x$ -Achse zusammen. *rechts:* Bewegung des makroskopischen Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$  im rotierenden Koordinatensystem, wobei das äussere Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  in  $z$ -Richtung zeigt und das raumfeste linear polarisierte Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$  in  $x$ -Richtung orientiert ist. Der Magnetisierungsvektor rotiert in der  $y', z'$ -Ebene des rotierenden Koordinatensystems mit der Frequenz  $\nu_1$ .

Bei einem nicht-resonanten MW-Puls bzw. bei 'off-resonance'-Magnetisierung entspricht die Larmor-Frequenz  $\nu_L$  hingegen nicht der eingestrahlten MW-Frequenz  $\nu_{MW}$ . In diesem Fall ist das äussere Magnetfeld  $B_0$  nicht ganz wegtransformiert, sondern nur im Betrag ( $B_0 > B_{0,eff}$ ) kleiner geworden. Deswegen präzediert die Magnetisierung um ein effektives Magnetfeld  $B_{eff}$ , das sich aus  $B_1$  und  $B_{0,eff}$  zusammensetzt. Der makroskopische Magnetisierungsvektor präzediert mit der effektiven Frequenz  $\nu_{eff}$  um dieses effektive Magnetfeld  $B_{eff}$ , das einen Winkel  $\theta = \arctan(\frac{\nu_1}{\Omega_s})$  zwischen der  $z$ -Achse des äusseren Magnetfelds  $\mathbf{B}_0$  und dem linear polarisierten Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$  bildet. Diese Präzession erfolgt mit der Frequenz  $\nu_{eff} = \sqrt{\Omega_s^2 + \nu_1^2}$ .

<sup>6</sup>Auch bei geringen Abweichungen von einer resonanten MW-Anregung ist dies eine gute Näherung.



### 3.2.1 Relaxation

Die unterschiedliche Besetzung der möglichen Elektronenspin-Ausrichtungen führt zu einer Nettomagnetisierung in Richtung des äusseren Magnetfelds. In einem vereinfachten klassischen Bild wird die unterschiedliche Besetzung der Zeeman-Energieniveaus im thermischen Gleichgewicht als die Polarisation (der Magnetisierung in  $z$ -Richtung des äusseren Magnetfelds) eines Spin-Ensembles bezeichnet. Somit entspricht die Spin-Polarisation der longitudinalen Magnetisierung  $M_z$ . Die Spins präzedieren um das Magnetfeld, wobei ihre Bewegung unkoordiniert ist, d.h. die Phasen zufällig verteilt bzw. inkohärent sind. Die Kohärenz (engl. *coherence*) entspricht der transversalen Magnetisierung bzw. einer festen Phasenbeziehung zwischen den Elektronenspins in beiden  $m_S$ -Zuständen (s. Kapitel 3.3). Quantenmechanisch werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten durch die Diagonalelemente und die Übergänge (Kohärenzen) durch die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix beschrieben. Diese quantenmechanische Beschreibung mit Hilfe des Dichteoperator-Formalismus erfolgt im nächsten Kapitel.

Die Gleichgewichtsmagnetisierung  $\mathbf{M}_0$  ist die Summe der einzelnen magnetischen Momente, die gemäß dem Boltzmann-Gesetz im thermischen Gleichgewicht gewichtet werden. Nach einer MW-Anregung relaxiert das System wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurück. Die Relaxation wird durch zwei charakteristische Relaxationszeiten, die Spin-Gitter- und die Spin-Spin-Relaxation, beschrieben.

Die Spin-Gitter-Relaxation beschreibt die (longitudinale) Relaxation der  $z$ -Komponente der makroskopischen Magnetisierung hin zu ihrem Gleichgewichtswert  $\mathbf{M}_0$  mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Die Wechselwirkungen zwischen den Spins und dem Gitter führen zu einer Energieübertragung. Das Gitter bzw. die Umgebung besitzt Freiheitsgrade<sup>7</sup>, welche die Energie abgeben oder aufnehmen können. Zusätzlich zu den Freiheitsgraden muss eine Wechselwirkung existieren, die einen Energieaustausch zwischen dem magnetischen Moment und den Freiheitsgraden der Umgebung ermöglicht. In Festkörpern sind dies bevorzugt Energiequanten der Gitterschwingung (Phononen). Dieser Prozess stellt einen Spin-Flip-Prozess dar, bei dem die Elektronenspins aus dem Zustand  $S_z = +1/2$  in den Zustand  $S_z = -1/2$  überführt werden. Aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation erreichen die Spins eine thermische Besetzung gemäß dem Boltzmann-Gesetz, und die Gleichgewichtspopulation zwischen den Energieniveaus wird wiederhergestellt.

Die Wechselwirkungen mit benachbarten Spins führen zu einer Dephasierung (s. Kapitel 3.3) und folglich zum Verlust der Phasenkohärenz bzw. Elektronen-Kohärenz (engl. *electron coherence*). Solange Kohärenz<sup>8</sup> existiert, befindet sich ein Spinsystem nicht im thermischen Gleichgewicht<sup>9</sup>. Die Wechselwirkung zwischen den Spins bewirkt einen Spin-Flip-

<sup>7</sup>Dies beinhaltet alle thermodynamischen Freiheitsgrade der flüssigen und festen Probe wie Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade der Moleküle. Die Temperatur des Gitters ist die thermodynamische Temperatur, so dass die Spintemperatur gleich der thermodynamischen Temperatur ist.

<sup>8</sup>Die Kohärenz ist ein Ordnungszustand.

<sup>9</sup>Die Spins gehen dabei von einer geordneten Verteilung in eine ungeordnete Verteilung über. Dies stellt eine Bedingung für das thermische Gleichgewicht dar. Die Populationen der beiden Zustände bleiben gleich, nur die relativen Phasen relaxieren.

Flop-Prozess<sup>10</sup>, bei dem sich im allgemeinen die Population nicht ändert, aber zum Zerfall der Kohärenz führt. Effektiv findet beim Zerfall einer Kohärenz kein Energieaustausch mit den thermodynamischen Freiheitsgraden der Probe statt. Die Spin-Spin-Relaxationszeit beschreibt die transversale Relaxationszeit  $T_2$ . Im allgemeinen ist die Spin-Spin-Relaxation wesentlich schneller als die Spin-Gitter-Relaxation.

### 3.2.2 Die Bloch-Gleichungen

Quantitativ kann die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung während des EPR-Experiments mit Hilfe der Bloch-Gleichungen beschrieben werden. In einem äusseren Magnetfeld ist der Gleichgewichtswert der  $M_x$ -,  $M_y$ -Komponente der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  gleich Null. Unter Resonanzbedingungen durch MW-Anregung wird dieses Gleichgewicht gestört, so dass die  $x$ - und  $y$ -Komponenten der Magnetisierung von Null verschieden werden. Diese Magnetisierungskomponenten erreichen ihren Gleichgewichtswert mit der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ . Ohne MW-Anregung haben die Komponenten der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  die Werte  $M_x = M_y = 0$  und  $M_z = M_0 \neq 0$ . Die zeitliche Änderung der Komponenten der makroskopischen Magnetisierung wird durch folgende Beziehungen beschrieben:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Im rotierenden Koordinatensystem werden die Gleichungen 3.4 unter Berücksichtigung der Relaxationseffekte<sup>11</sup> über die Bloch-Gleichungen formuliert

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\Omega_S M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \Omega_S M_x - \nu_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \nu_1 M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{3.5}$$

Die MW-Anregung erfolgt entlang der  $x$ -Achse mit einer Pulsdauer  $t_p$  und einem Flipwinkel  $\phi$  (s. oben). Ausgehend von der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M(t=0) = [0; 0; M_0]$  werden aus den Bloch-Gleichungen 3.5 nach Einschaltung des MW-Felds zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Komponenten des makroskopischen Magnetisierungsvektors im rotierenden Ko-

<sup>10</sup>Dabei wird gleichzeitig ohne Energieaustausch der erste Spin in den  $\beta$ -Zustand und der zweite Spin in den  $\alpha$ -Zustand überführt.

<sup>11</sup>Unter der Annahme eines exponentiellen Verlaufs der beiden Relaxationsprozesse.

ordinatensystem durch

$$\begin{aligned} M_x &= 0 \\ M_y &= -M_0 \sin \phi \\ M_z &= M_0 \cos \phi \end{aligned} \quad (3.6)$$

beschrieben<sup>12</sup>. Nach der (resonanten) MW-Anregung zum Zeitpunkt  $t_p$  gilt für

$$\phi = \nu_1 t_p = \frac{\pi}{2} = 90^\circ \quad M(t_p) = [0, -M_0, 0]$$

und für

$$\phi = \nu_1 t_p = \pi = 180^\circ \quad M(t_p) = [0, 0, -M_0].$$

Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht wird ein  $\frac{\pi}{2}$ -Puls zur Erzeugung transversaler Magnetisierung verwendet. Ein  $\pi$ -Puls invertiert den Magnetisierungsvektor, weshalb er auch Inversionspuls genannt wird. Wenn die Bedingung  $\Omega_S \ll \nu_1$  nicht erfüllt ist, dann müssen *off-resonance*-Effekte in Betracht gezogen werden. Der Flipwinkel ergibt sich dann durch einen effektiven Flipwinkel  $\phi_{eff} = \nu_{eff} t_p$ . Somit präzediert der Magnetisierungsvektor um ein effektives Magnetfeld. Der Flipwinkel von  $90^\circ$  dreht den Magnetisierungsvektor nicht mehr in die  $x', y'$ -Ebene. Während der freien Evolution der individuellen Spins nach Beendigung des MW-Pulses folgt für die Komponenten der Magnetisierung<sup>13</sup>:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \sin \phi \sin(\Omega_S t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ M_y(t) &= -M_0 \sin \phi \cos(\Omega_S t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Das Signal der  $M_y$ -Komponente entspricht einer Cosinus-Funktion, welche exponentiell mit einer Zeitkonstante  $T_2$  abfällt. Die gleichzeitige Messung der Grössen  $M_x(t)$  und  $M_y(t)$  in einem EPR-Experiment wird durch die sog. Quadratur-Detektion möglich. Die Kombination der beiden detektierbaren Komponenten ergibt ein komplexes Signal

$$s(t) = -M_y(t) + iM_x(t) = M_0 \sin \phi (\cos \Omega_S t + i \sin \Omega_S t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right).$$

Das Signal wird gleichzeitig aus zwei um  $90^\circ$  zueinander verschobenen Richtungen detektiert. Der Ausdruck für  $s(t)$  ist eine Funktion der Zeitdomäne und kann durch Fouriertransformation in eine Frequenzfunktion überführt werden.

Nach der MW-Anregung relaxiert der Magnetisierungsvektor wieder zurück ins thermische Gleichgewicht. Da die makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}_0$  im Gleichgewicht nur von der Besetzungsdifferenz der beiden Elektronenspin-Energieniveaus abhängt, ergibt sich der FID als ein sehr kleines Signal. Durch die Wiederholung des Pulsexperiments

<sup>12</sup>Diese Gleichungen beschreiben eine Präzessionsbewegung um das eingestrahlte  $B_1$ -Feld.

<sup>13</sup>Nach dem Puls kann die Bewegung der Magnetisierung im Labor-Koordinatensystem beschrieben werden, da es dann kein zeitabhängiges Magnetfeld mehr gibt.

und mehrmalige Addition der FID-Signale hintereinander wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/R) verbessert. Das Signal nimmt durch die Addition von  $N$  FIDs schneller zu ( $\approx N$ ) als das Rauschen ( $\approx \sqrt{N}$ ). Bevor das Puls-Experiment aber wiederholt wird, muss einige Zeit nach dem FID abgewartet werden. Dies ist notwendig um den Zustand der Gleichgewichtsmagnetisierung wieder herzustellen<sup>14</sup>. Im allgemeinen beträgt die Wartezeit zwischen individuellen Pulsfolgen in einem Puls EPR-Experiment (engl. *shot repetition time*,  $t_{srt}$ ) etwa  $5T_1$ , um jeweils vom Gleichgewichtszustand starten zu können. Die Bloch-Gleichungen wurden für eine klassische Beschreibung der Magnetisierung hergeleitet. Sie bieten einen guten Ansatz für die Analyse von Resonanzphänomenen, solange keine Wechselwirkung zwischen den Spins auftritt. Somit lassen sich isolierte Spins<sup>15</sup> mit  $J_i = \frac{1}{2}$  mit Hilfe des Magnetisierungsvektormodells und den Bloch-Gleichungen beschreiben.  $J$  bezeichnet den Elektronenspin  $S$  oder den Kernspin  $I$ . Die Bloch-Gleichungen können weder spezifische quantenmechanische Eigenschaften des Spinsystems mit höheren Spinquantenzahlen beschreiben, noch die Wechselwirkungen mehrerer Spins untereinander. Als nächstes wird der quantenmechanische Ansatz dieser Beschreibung des Spinsystems kurz diskutiert. Für eine ausführlichere Einführung in die Quantenmechanik wird auf die Literatur verwiesen [71, 72].

### 3.2.3 Der Dichteoperator-Formalismus

Ein quantenmechanischer Zustand eines Spinsystems wird durch seine Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben, die sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Die folgenden Gleichungen sind in Form der Bra-Ket Schreibweise definiert:

die Ket-Form

$$\frac{d}{dt}|\Psi\rangle = -i\mathcal{H}(t)|\Psi\rangle, \quad (3.8)$$

und die Bra-Form

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi| = i\langle\Psi|\mathcal{H}(t), \quad (3.9)$$

Der Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  beinhaltet alle Wechselwirkungen. Die Wellenfunktion enthält alle Informationen über das System und aus ihr können alle observablen physikalischen Größen  $O$  berechnet werden. Die observablen Größen werden mit Hilfe der Erwartungswerte der entsprechenden Operatoren  $\mathbf{O}$  berechnet. Der einzelne Spin eines Systems  $S = \frac{1}{2}$  wird durch eine Superposition der Basisfunktionen  $\Psi = c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle$  mit  $|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1$  beschrieben, wobei die Koeffizienten  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  komplexe Zahlen sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Spin in einem jeweiligen Zustand befindet, ist durch  $|c_\alpha|^2$  und  $|c_\beta|^2$  ausgedrückt. Die Eigenzustände (z. B. der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung) werden mit  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  oder mit  $m_S = +\frac{1}{2}$  und  $m_S = -\frac{1}{2}$  bezeichnet. Lässt sich ein Spinsystem durch eine einzige Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  charakterisieren, befindet sich das System in einem sog. reinen Zustand<sup>16</sup>. Die beiden komplexen Koeffizienten  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  enthalten mit ihren rea-

<sup>14</sup>Ohne  $z$ -Magnetisierung kann auch keine Magnetisierung in der  $x, y$ -Ebene erzeugt werden.

<sup>15</sup>Das ganze Spinsystem hat nur einen Übergang.

<sup>16</sup>Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird durch ein Element eines Hilbert-Raums beschrieben. Das System aus  $N$  Spins  $J_i$  ergibt  $n_H = \prod_{i=1}^n (2J_i + 1)$  Eigenzustände, die die Dimension des

len und imaginären Teilen (Gleichung 3.10 mit der Euler'schen Relation) Informationen über die drei Komponenten des Magnetisierungsvektors.

$$\begin{aligned} c_\alpha &= |c_\alpha| \exp(i\phi_\alpha) & c_\beta &= |c_\beta| \exp(i\phi_\beta) \\ c_\alpha^* &= |c_\alpha| \exp(-i\phi_\alpha) & c_\beta^* &= |c_\beta| \exp(-i\phi_\beta) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Für ein Ensemble mit  $N$  Spins in einem Volumen  $V$ , die alle dieselbe Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  haben, können die Komponenten des makroskopischen Magnetisierungsvektors angegeben werden als:

$$\begin{aligned} M_x &= -\frac{g_e\beta_e N}{2V}(c_\alpha^* c_\beta + c_\alpha c_\beta^*) = -\frac{g_e\beta_e N}{V}|c_\alpha||c_\beta| \cos \Delta\phi \\ M_y &= \frac{ig_e\beta_e N}{2V}(c_\alpha^* c_\beta - c_\alpha c_\beta^*) = -\frac{g_e\beta_e N}{V}|c_\alpha||c_\beta| \sin \Delta\phi \\ M_z &= -\frac{g_e\beta_e N}{2V}(|c_\alpha|^2 - |c_\beta|^2), \end{aligned} \quad (3.11)$$

wobei  $\Delta\phi = \phi_\alpha - \phi_\beta$  den Phasenunterschied bezeichnet. Der Winkel  $\phi$  zwischen den Komponenten  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  ist durch  $\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(c_{\alpha,\beta})}{\text{Re}(c_{\alpha,\beta})}\right)$  definiert. Er wird auch Phase des Zustands genannt. In einem reinen Zustand des Spinsystems wird die Superposition der Zustände eines einzelnen Spins als kohärent<sup>17</sup> bezeichnet, wenn der Phasenunterschied  $\Delta\phi$  für alle Elektronenspins gleich ist. Im allgemeinen besteht das System (Spin-Ensemble) aus einer statistisch verteilten Mischung verschiedener Zustände<sup>18</sup>. Das Spinsystem lässt sich somit nicht durch die Linearkombination der Basisfunktionen

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i$$

beschreiben, in der  $N$  die Dimension des Hilbert-Raums symbolisiert. Die Koeffizienten  $c_i$  sind komplex. Folglich ist eine neue Beschreibung eines Spin-Ensembles in einem gemischten Zustand notwendig. Im thermischen Gleichgewicht sind die Phasen  $\phi_{\alpha,\beta}$  der einzelnen Spins eines Spin-Ensembles inkohärent bzw. statistisch verteilt. Folglich wird durch die Mittelung<sup>19</sup> über alle Spins eines Spin-Ensembles keine Gesamtmagnetisierung (im thermischen Gleichgewicht) in der  $x, y$ -Ebene beobachtet. Ein gemischter Zustand eines Spinsystems mit  $N$  Spins besteht aus einer inkohärenten Superposition von  $n$  Sub-Ensembles ( $n \leq N$ ) mit der Wellenfunktion  $|\psi_i\rangle$ . Jedes Sub-Ensemble wird mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_i \leq 1$  ( $\sum_i p_i = 1$ ) besetzt<sup>20</sup>. Der Magnetisierungsvektor für ein Ensemble eines

---

Hilbert-Raums beschreiben. Ein reiner Zustand entspricht einem Hilbert-Raum-Vektor  $|\psi\rangle$ .

<sup>17</sup>Die kohärente Superposition der Zustände bzw. Kohärenz ist ein quantenmechanisches Phänomen, das aber mit einer klassischen Beschreibung der transversalen Magnetisierung verglichen werden kann.

<sup>18</sup>Der gemischte Zustand stellt die inkohärente Mittelung der reinen Zustände dar.

<sup>19</sup>Die Mittelung wird im folgendem durch einen Überstrich bezeichnet.

<sup>20</sup> $p_i$  stellt das Verhältnis zwischen der Zahl der Spins in diesem Unter-Ensemble und der Gesamtzahl der Spins  $N$  dar.

gemischten Zustands wird durch folgende Komponenten beschrieben:

$$\begin{aligned} M_x &= -\frac{g_e \beta_e N}{2V} \sum_i p_i (c_\alpha^{(i)*} c_\beta^{(i)} + c_\alpha^{(i)} c_\beta^{(i)*}) \\ M_y &= \frac{i g_e \beta_e N}{2V} \sum_i p_i (c_\alpha^{(i)*} c_\beta^{(i)} - c_\alpha^{(i)} c_\beta^{(i)*}) \\ M_z &= -\frac{g_e \beta_e N}{2V} \sum_i p_i (|c_\alpha^{(i)}|^2 - |c_\beta^{(i)}|^2) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die gemittelten Werte lassen sich durch folgende Gleichungen definieren:

$$\begin{aligned} \overline{|c_\alpha|^2} &= \sum_i^n p_i |c_\alpha|^2, & \overline{c_\alpha c_\beta^*} &= \sum_i^n p_i c_\alpha^{(i)} c_\beta^{(i)*}, \\ \overline{c_\alpha^* c_\beta} &= \sum_i^n p_i c_\alpha^{(i)*} c_\beta^{(i)}, & \overline{|c_\beta|^2} &= \sum_i^n p_i |c_\beta|^2. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Aus diesen gemittelten Werten können die Komponenten des Magnetisierungsvektors vollständig bestimmt werden. Die über das Ensemble gemittelten Koeffizienten werden in einer Dichtematrix

$$\sigma(t) = \begin{pmatrix} \overline{|c_\alpha|^2}(t) & \overline{c_\alpha^* c_\beta}(t) \\ \overline{c_\alpha c_\beta^*}(t) & \overline{|c_\beta|^2}(t) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

dargestellt, wobei  $\overline{|c_\alpha|^2} + \overline{|c_\beta|^2} = 1$  ist. Der zur Dichtematrix zugehörige Operator wird Dichteoperator  $\sigma(t)$  oder auch statistischer Operator genannt. Die Dichtematrix ist die Darstellung des Dichteoperators in der Eigenbasis, aufgespannt durch die Zustände  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$ . Der Dichteoperator beschreibt ein Ensemble von Zuständen eines Spinsystems und nicht eines Einzelsystems. Dabei muss die zeitliche Entwicklung des Systems berücksichtigt werden (s. unten). Um den Einfluss verschiedener Hamilton-Operatoren auf den Dichteoperator eines Spinsystems zu beschreiben, wird der Dichteoperator-Formalismus verwendet. Dieser beschreibt die Eigenschaften eines gleichartigen Spin-Ensembles, mit seinen Populationen und den Kohärenzen. Die einzelnen Zustände in dem Dichteoperator sind durch Spalten und Zeilen nummeriert. Die Diagonalelemente des Dichteoperators stellen Populationswahrscheinlichkeiten ( $p_i$ ) für Zustände dar, in denen sich das Atom befindet. Die Summe der Diagonalelemente (die Spur der Matrix,  $Spur\{\sigma\} = \sum_i p_i$ ) muss deshalb immer gleich 1 sein. Die Differenz zwischen den Diagonalelementen entspricht der longitudinalen Magnetisierung oder der Polarisation des Übergangs. Im thermischen Gleichgewicht kann die Polarisation mit Hilfe der Dichtematrix in Form

$$\sigma(0) \sim S_z \quad (3.15)$$

beschrieben werden. Durch die Nicht-Diagonalelemente wird die Verbindung zweier Zustände bzw. Kohärenzen charakterisiert. Kohärenz bedeutet, dass die Wellenfunktion mehrerer Spins durch denselben Phasen-Parameter  $\phi$  charakterisiert wird. In einem inkohä-

renten Zustand, bei dem keine feste Phasenbeziehung existiert, verschwinden die Nichtdiagonalelemente. Somit wird gezeigt, dass die Populationszustände von Phasen-Parametern unabhängig sind. Ein Spinzustand wird quantenmechanisch durch eine Wellenfunktion  $\Psi$  oder durch einen komplexen Vektor z. B.  $|S, m_S\rangle$  beschrieben. Der Dichteoperator eines Ensembles ist durch die Summe der Dichteoperatoren der einzelnen Teilsysteme gegeben,  $\sigma_{Ensemble} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i$ . Für einen reinen Zustand  $|\Psi\rangle$  ist der Dichteoperator  $\sigma$  durch folgende Gleichung gegeben<sup>21</sup>.

$$\sigma = \sum_i^n p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (3.16)$$

Der Erwartungswert jedes observablen Operators  $\mathbf{O}$  kann durch  $\langle O \rangle = \text{Spur}\{\sigma O\}$  unter der Bedingung  $\text{Spur}\{\sigma\} = 1$  bestimmt werden. Für den Fall gemischter Zustände wird die statistische Mittelung über verschiedene Zustände eines Systems durchgeführt:

$$\langle O \rangle = \sum_i p_i \langle \Psi_i | O | \Psi_i \rangle, \quad (3.17)$$

$$\text{wobei } |\Psi_i\rangle = \sum_{m=1} c_m |m\rangle \text{ und } \langle \Psi_i| = \sum_{n=1} c_n^* \langle n| \text{ sind.} \quad (3.18)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit der sich das System in einem reinen Zustand befindet, ist durch  $p_i$  dargestellt. Der Erwartungswert einer Observablen  $O$  ergibt sich aus den Gleichungen 3.17 und 3.18 zu

$$\langle O \rangle = \sum_i \sum_{mn} p_i c_n^* c_m \langle n | O | m \rangle = \sum_{mn} \overline{c_n^* c_m} \langle n | O | m \rangle \quad (3.19)$$

Der Dichteoperator lässt sich in der Matrixdarstellung als

$$\sigma_{mn} = \langle m | \sigma | n \rangle = \overline{c_n^* c_m} \quad (3.20)$$

schreiben. Somit wird die Berechnung von Erwartungswerten für Ensembles in gemischten Zuständen berücksichtigt. Auf Basis der Matrixelemente wird der Dichteoperator durch

$$\sigma = \sum_{mn} \overline{c_n^* c_m} |n\rangle \langle m| \quad (3.21)$$

ausgedrückt. Für  $n \neq m$  beschreibt das Matrixelement  $\sigma_{mn}$  Kohärenz zwischen den Zuständen  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  und für  $m = n$  stellt das Matrixelement  $\sigma_{nn}$  die Besetzung des Zustands  $|n\rangle$  dar. Für die Observable  $O$  ergibt sich der Erwartungswert nach Kombination von Gleichung 3.19 und Gleichung 3.20 durch

$$\langle O \rangle = \sum_{mn} \langle m | \sigma | n \rangle \langle n | O | m \rangle = \sum_m \langle m | \sigma O | m \rangle = \text{Spur}\{\sigma O\} = \text{Spur}\{O \sigma\} \quad (3.22)$$

---

<sup>21</sup>Dies ist mit  $\langle O \rangle = \langle \Psi | O | \Psi \rangle$  gleichbedeutend.



Die Spur der Matrix ist von der Basis unabhängig, so dass dies eine einfache Berechnung der Erwartungswerte ohne Rücktransformation ermöglicht. Mit dem Dichteoperator des Systems kann die Zeitabhängigkeit der Mittelwerte berechnet werden. Dies hat den Vorteil, dass für die Berechnung der Zeitentwicklung des Systems nicht zuerst die Zeitentwicklung jedes einzelnen Spins berechnet werden muss, sondern direkt die Zeitentwicklung des Mittelwerts berechnet werden kann. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die verschiedenen Spins gut voneinander isoliert sind und sich in einer gleichen Umgebung befinden<sup>22</sup>. Die Matrixdarstellung eines Operators ist abhängig von der jeweiligen Basis, in der er dargestellt wird. Unitäre Transformationen ermöglichen die Konvertierung der Matrixdarstellung eines Operators  $O$  in die einer anderen Basis  $O' = UOU^{-1}$ , wobei  $U$  den unitären Operator<sup>23</sup> bezeichnet. Die Matrixelemente der unitären Transformation sind durch  $U_{ij} = \langle i|U|j \rangle = \langle i|j \rangle$  definiert. Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators unter dem Einfluss verschiedener Hamilton-Operatoren wird mit Hilfe der unitären Transformationen des Dichteoperators dargestellt.

Diese wird durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[\mathcal{H}(t), \sigma(t)] \quad (3.23)$$

Vertauschen die Operatoren, so verschwindet der Kommutator<sup>24</sup>, und es findet keine zeitliche Entwicklung des Systems statt. Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator und  $[\mathcal{H}, \sigma(t)] \neq 0$  wird folgende Lösung erhalten.

$$\sigma(t) = U\sigma U^{-1} = \exp(-it\mathcal{H})\sigma(0)\exp(it\mathcal{H}), \quad (3.24)$$

wobei der unitäre Operator  $U$  als Propagator bezeichnet wird. Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Evolution des Spinsystems unter verschiedenen Hamilton-Operatoren  $\mathcal{H}$  und für verschiedene Zeitabstände  $t$  berechnet werden. Im allgemeinen ist der Hamilton-Operator während eines Puls EPR-Experiments zeitabhängig. Für einen zeitabhängigen Hamilton-Operator wird die Dichtematrix in das rotierende Koordinatensystem  $\sigma^r = U\sigma U^{-1}$  transformiert, so dass diese Zeitabhängigkeit eliminiert wird.

<sup>22</sup>Relaxationseffekte und Inhomogenitäten führen zu Abweichungen.

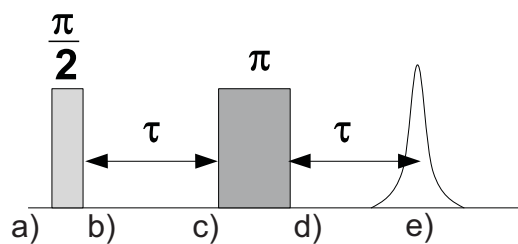
<sup>23</sup> $U^{-1} = U^\dagger = \exp(-i\mathcal{H}t)$

<sup>24</sup>Der Kommutator der Größen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  ist durch  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$  definiert.



### 3.3 Elektronen-Spin-Echo-Spektroskopie

Die Durchführung eines Elektronen-Spin-Echo-Experiments erfordert entweder das Vorhandensein einer inhomogen verbreiterten EPR-Linie oder eine Inhomogenität des äusseren Magnetfelds<sup>25</sup>. Dagegen haben die Spins einer homogenen Linie die gleiche Larmor-Frequenz<sup>26</sup>, so dass sie nicht refokussiert werden können<sup>27</sup>. Somit tragen sie nicht zum Echo bei. Die inhomogene Linienverbreiterung stellt eine Superposition der homogenen Linienbreiten individueller Spin-Pakete dar, die verschiedene Frequenzen (verschiedene Elektron-Zeeman-Wechselwirkungen) besitzen. Zusätzlich führen nicht aufgelöste Hyperfein-Aufspaltungen und Inhomogenitäten des äusseren Magnetfelds zu einer inhomogenen Linienverbreiterung.



**Abbildung 3.2:** Zwei-Puls-Echo-Sequenz zur Erzeugung von Elektronen-Spin-Echos. Die kleinen Buchstaben a)-e) beziehen sich auf die Bewegung des makroskopischen Magnetisierungsvektors zu verschiedenen Zeitpunkten, die in Abbildung 3.3 dargestellt sind.

Die FS ESE (engl. *field-swept electron spin-echo*) Methode ist speziell für Untersuchungen von Systemen mit grossen EPR-Linienbreiten und kurzlebigen paramagnetischen Spezies geeignet. Sie stellt eine zur cw EPR alternative Methode dar.

In der in Abbildung 3.2 gezeigten Zwei-Puls-Echo-Sequenz ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - \text{Echo}$ ) wird eine transversale  $-y$ -Magnetisierung (senkrecht zu  $\mathbf{B}_0$ ) durch den ersten  $\frac{\pi}{2}$ -Puls ( $\phi = 90^\circ$ ) erzeugt<sup>28</sup>. Während der einsetzenden Relaxation und als Folge der Feldinhomogenitäten besitzen alle zur Magnetisierung beitragenden Spinpakete leicht unterschiedliche Präzessionsfrequenzen  $\Omega_S = \nu_S - \nu_{MW}$ . In der Zeit  $\tau$  dephasieren die Spinpakete in der transversalen  $xy$ -Ebene. Dadurch wird ein Verlust der Phasenkohärenz und die Abnahme der transversalen Magnetisierung verursacht. Der Zerfall der transversalen Magnetisierung wird häufig als freier Induktionszerfall (engl. *free induction decay*, FID) bezeichnet. Die-

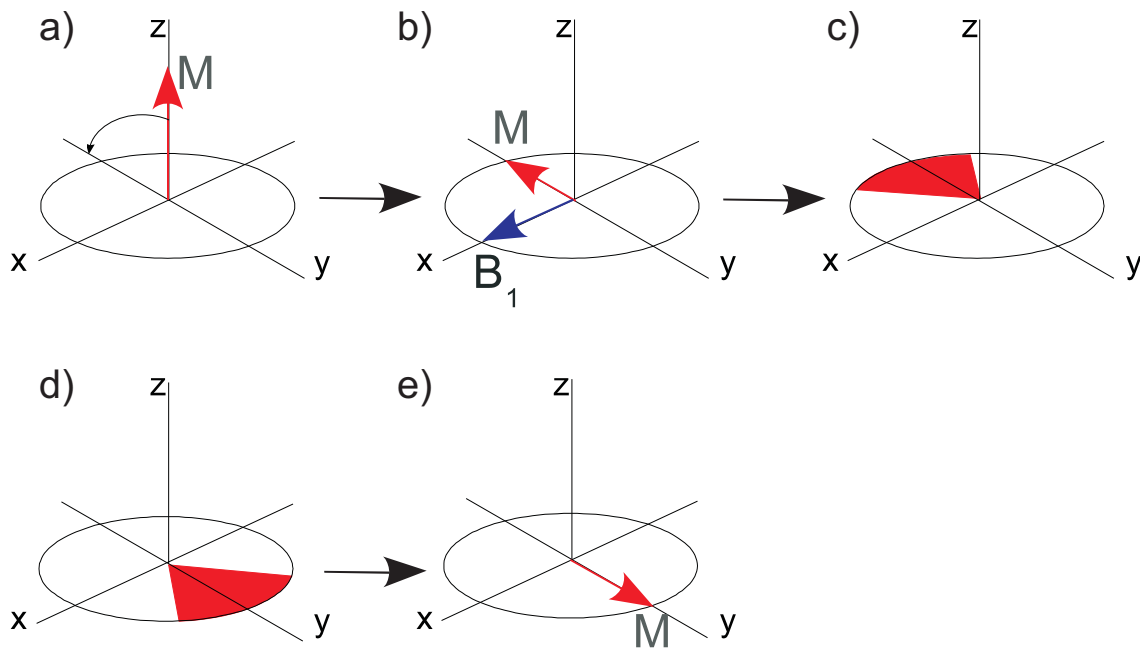
<sup>25</sup>Die inhomogene Verbreiterung wird durch statische Wechselwirkungen verursacht, und kann in einem Echo-Experiment refokussiert werden.

<sup>26</sup>Eine homogene Linie wird durch eine Superposition von spektralen Komponenten oder 'Spinpaketen' mit gleicher Linienbreite und gleicher Larmor-Frequenz gebildet. Homogene Linien haben häufig die Form einer Lorentz-Linie.

<sup>27</sup>Die homogene Verbreiterung wird durch fluktuierende (und damit in einem Echo-Experiment nicht refokussierbare) Wechselwirkungen charakterisiert, wie z. B. die dipolare Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen.

<sup>28</sup>Dies kommt durch eine Gleichverteilung der Elektronenspins auf beide Energieniveaus und eine gleichzeitige Phasenfokussierung der Präzessionsbewegung zustande.

ses abklingende Signal zerfällt mit der Phasengedächtniszeit  $T_m$ . Wenn die Echointensität



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der Bewegung des Magnetisierungsvektors im rotierenden Koordinatensystem im Zwei-Puls-Echo-Experiment. Die Anregung erfolgt durch MW-Pulse  $\frac{\pi}{2}$  und  $\pi$  entlang der  $x$ -Achse. a) Der makroskopische Magnetisierungsvektor eines Spinsystems zeigt vor der MW-Anregung in die  $z$ -Richtung. Im thermischen Gleichgewicht liegt das Spinsystem im Zustand einer reinen Spin-Polarisation vor. Somit entspricht die Spin-Polarisation eines Spin-Ensembles der longitudinalen Magnetisierung. b) Durch die Wirkung eines  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Pulses aus der  $-x$ -Richtung wird der Magnetisierungsvektor in die  $-y$ -Richtung überführt. Durch diesen Puls wird Elektronen-Kohärenz erzeugt, die der transversalen Magnetisierung bzw. einer festen Phasenbeziehung zwischen den Elektronenspins in beiden  $m_S$ -Zuständen entspricht. c) Danach dephasiert der Magnetisierungsvektor während der Zeit  $\tau$ , da die einzelnen Elektronenspins unterschiedliche Präzessionsfrequenzen aufweisen. Dies führt zum Verlust der Elektronen-Kohärenz. d) Ein  $\pi$ -MW-Puls dreht die dephasierten Spins zum Zeitpunkt  $\tau$  um  $180^\circ$  um die  $x$ -Achse. e) Nach der Zeit  $\tau$  nach diesem  $\pi$ -MW-Puls wird die Phasenbeziehung der Elektronenspins wieder kohärent. Es bildet sich ein Echosignal.

exponentiell abfällt, entspricht die Phasengedächtniszeit  $T_m$  (engl. *phase memory time*) der transversalen Relaxationszeit  $T_2$ . Der  $\pi$ -Puls verursacht effektiv die Umkehr der Dephasierung, in dem die Magnetisierungsvektoren um  $180^\circ$  um die  $x$ -Achse gedreht werden. Der  $\pi$ -Puls wird dabei als Refokussierungspuls bezeichnet. Der Drehsinn der Komponenten wird durch diesen Refokussierungspuls nicht verändert. Durch die Refokussierung werden

die Spins nach der Zeit  $\tau$  nach dem  $\pi$ -Puls wieder kohärent, so dass ein beobachtbares Spinecho-Signal (Hahn-Echo) detektiert werden kann. Das Echo besteht aus einem sich aufbauenden und wieder zerfallenden FID. Die Spinecho-Amplitude ist eine Funktion des Pulsabstands  $\tau$ , die mit der charakteristischen Relaxationszeit  $T_2$  zerfällt. Sie ist aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation kleiner als die ursprünglich vor dem  $\pi$ -Puls vorhandene transversale Magnetisierung. Bei der FS ESE Spektroskopie wird die Echo-Intensität für die Zwei-Puls-Echo-Sequenz [73] ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - Echo$ ) als Funktion des Magnetfelds  $B_0$  gemessen. Hierbei wird eine Integration über das Spinecho-Signal als Funktion des äusseren Magnetfelds  $B_0$  durchgeführt. Auf diese Weise wird ein Elektronen-Spin-Echo-detektiertes Spektrum erhalten. Der Vorteil der Puls EPR besteht darin, dass sehr breite EPR-Linien, die durch die Anwendung der konventionellen cw EPR-Methode nicht beobachtbar sind, oft aufgelöst werden können. Ausserdem könnte bei Anwesenheit von z. B. zwei Spezies eine Trennung durch eine Variation der Repetitionszeit  $t_{rep}$  erzielt werden. Durch den Wahl einer sehr kurzen Repetitionszeit könnte das EPR-Spektrum einer Spezies unterdrückt werden. Hiermit wird erzielt, dass die EPR-Übergänge dieser Spezies gesättigt werden. Hingegen könnte der Pulsabstand  $\tau$  entsprechend lang gewählt werden, so dass nur die Spezies, die längere Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  besitzen, detektiert wird. Aufgrund des eventuell schnelleren Relaxationsmechanismus der anderer Spezies können die Signale während der Dauer des langen Pulsabstands bereits zerfallen und tragen somit zum Echosignal nicht bei.

### 3.4 Puls ENDOR-Spektroskopie

Die ENDOR-Spektroskopie ist eine Doppelresonanzmethode, bei der NMR-Frequenzen indirekt über die EPR detektiert werden. Die cw ENDOR-Technik wurde von G. Feher [74] entwickelt. Die analoge Puls ENDOR-Technik wurde von Mims [75] und Davies [76] eingeführt. Wie bereits erwähnt, nimmt in der EPR-Spektroskopie die Anzahl der Übergänge mit der Anzahl der koppelnden Kerne  $N$  multiplikativ ( $\prod$ ) zu

$$N_{EPR} = \prod_{k=1}^N (2I_k + 1).$$

In der ENDOR-Spektroskopie wird jedoch additives Verhalten ( $\sum$ ) beobachtet

$$N_{ENDOR} = 4 \cdot \sum_{k=1}^N I_k.$$

Ein ENDOR-Spektrum besitzt zusätzlich zur kleineren Anzahl von Linien auch ein einfacheres Aufspaltungsmuster (Multiplett-Struktur). Gewöhnlich sind die Linien im ENDOR-Spektrum schmäler<sup>29</sup>, so dass dies ein besser aufgelöstes Spektrum bewirkt.

Im ENDOR-Experiment werden Kernspin-Übergänge über die Elektronenspin-Übergänge detektiert. Dies ist von Vorteil, da die Elektronenspins ein viel grösseres magnetisches Moment besitzen<sup>30</sup>, so dass sich im thermischen Gleichgewicht ein grösserer Populationsunterschied bzw. eine grössere Polarisierung ergibt.

In dieser Arbeit wurden die spektroskopischen Untersuchungen mit der Puls EPR-, ESEEM-, ENDOR- und HYSCORE-Technik an ungeordneten Systemen bzw. gefrorenen Lösungen durchgeführt. Die mit diesen Methoden untersuchten Spinsysteme sind hauptsächlich  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) und  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = 1$  ( $^{14}\text{N}$  und  $^2\text{D}$ ). Diese Systeme werden im Folgenden aufgrund des in dieser Arbeit untersuchten Cu(II)-Komplexes näher erklärt. Hauptsächlich werden deshalb schwach bzw. stark gekoppelte Stickstoff-Kerne diskutiert.

#### 3.4.1 ENDOR von $S=\frac{1}{2}$ , $I=\frac{1}{2}$ Spinsystemen

Für die theoretische Beschreibung der Puls EPR-Spektren ist es oft nicht notwendig, den ganzen Spin-Hamilton-Operator in Betracht zu ziehen. Der Spin-Hamilton-Operator des Spinsystems  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  ist für einen isotropen  $g$ -Wert und eine anisotrope Hyperfeinkopplung im Labor-Koordinatensystem<sup>31</sup> definiert durch

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \nu_S S_z + \nu_L I_z + A(S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y), \quad (3.25)$$

<sup>29</sup>Dies liegt daran, dass die transversale Relaxationszeit von Kernspins im allgemeinen länger ist als die transversale Relaxationszeit von Elektronenspins.

<sup>30</sup>Das magnetische Moment des Elektronenspins ist 680 mal grösser als das magnetische Moment des Wasserstoff-Kerns.

<sup>31</sup>Im Labor-Koordinatensystem ist das äussere Magnetfeld  $B_0$  entlang der  $z$ -Laborachse orientiert.

wobei  $\nu_S = \frac{g_e \beta_e B_0}{h}$  die Elektron-Zeeman-Frequenz und  $\nu_L = -\frac{g_n \beta_n B_0}{h}$  die Kern-Zeeman-Frequenz sind. Der Hyperfein-Kopplungstensor enthält säkulare ( $S_z I_z$ ), pseudo-säkulare ( $S_z I_x, S_z I_y$ ) und nicht-säkulare ( $S_x I_x, S_x I_y, S_y I_x, S_y I_y$ ) Terme<sup>32</sup>. Der nicht-säkulare Term  $A(S_x I_x + S_y I_y)$  verursacht einen Effekt 2. Ordnung (Verschiebung der ENDOR-Linien) und kann in der Hochfeld-Näherung ( $\nu_S \gg A$ ) vernachlässigt werden. Im rotierenden Koordinatensystem lässt sich der Spin-Hamilton-Operator wie folgt schreiben

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \Omega_S S_z + \nu_L I_z + A S_z I_z + B S_z I_x, \quad (3.26)$$

wobei  $A = A_{zz}$  als säkularer und  $B = (A_{zx}^2 + A_{zy}^2)^{1/2}$  als pseudo-säkularer Anteil der Hyperfein-Kopplung definiert sind. Für den im Folgenden angenommenen axialsymmetrischen **A**-Tensor gelten für die Koeffizienten  $A$  und  $B$  aus Gleichung 3.26 die Beziehungen:

$$\begin{aligned} A &= A_{\perp} \sin^2 \theta + A_{\parallel} \cos^2 \theta &= a_{\text{iso}} + (3 \cos^2 \theta - 1) A_{\text{dip}} \\ B &= (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin \theta \cos \theta &= 3 A_{\text{dip}} \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (3.27)$$

Die Diagonalisierung des Spin-Hamilton-Operators aus Gleichung 3.26 liefert die Kern-Übergangsfrequenzen  $\nu_{\alpha}$  und  $\nu_{\beta}$ , die in Gleichung 3.28, 3.29 beschrieben sind.

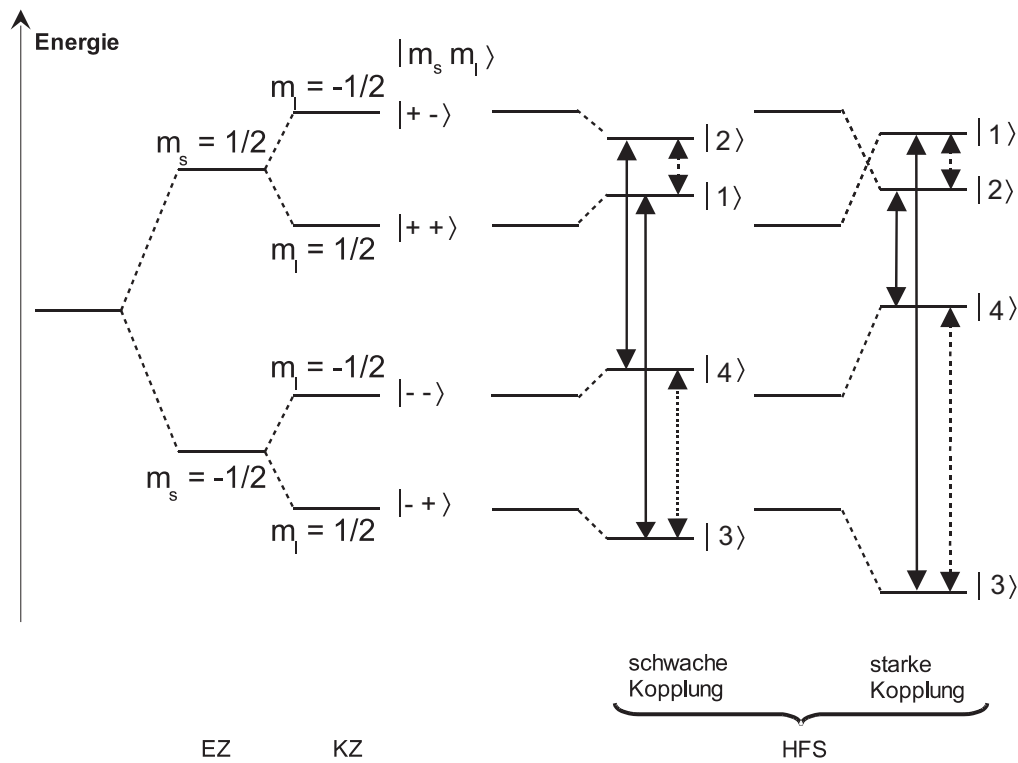
$$\nu_{\alpha} = |\nu_{12}| = \left[ \left( \nu_L + \frac{A}{2} \right)^2 + \left( \frac{B}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

$$\nu_{\beta} = |\nu_{34}| = \left[ \left( \nu_L - \frac{A}{2} \right)^2 + \left( \frac{B}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.29)$$

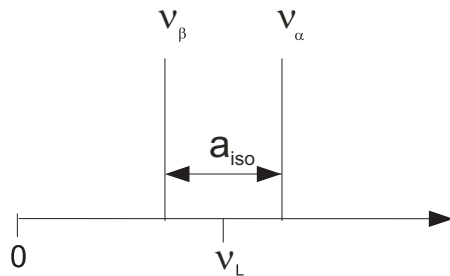
In Abbildung 3.4 (oben) sind für den Fall a) der schwachen und b) starken Kopplung die ENDOR-Übergangsfrequenzen in Form von gestrichelten Pfeilen dargestellt. Für einen Hyperfein-Kopplungstensor axialer Symmetrie, z. B. für  $^1\text{H}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Kerne, werden im ENDOR-Spektrum die Kern-Übergangsfrequenzen  $\nu_{\alpha,\beta}$  beobachtet. Diese Frequenzen können näherungsweise unter der Annahme, dass  $\hat{H}_{EZ} \gg \hat{H}_{HFS} \gg \hat{H}_{KQ}$  gilt, durch Gleichung 3.30 angegeben werden. Die Auswahlregel für ENDOR-Übergänge lautet  $\Delta m_S = 0$  und  $\Delta m_I = \pm 1$ .

$$\nu_{\alpha,\beta} = \left| \nu_L \pm \frac{A}{2} \right| \quad (3.30)$$

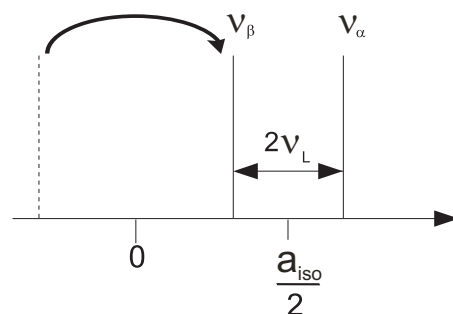
<sup>32</sup>Die nicht-säkularen Terme verbinden die Energieniveaus mit verschiedener Spinquantenzahl  $m_S$ . Die pseudo-säkularen Terme koppeln verschiedene Kernspin-Quantenzahlen  $m_I$  innerhalb eines  $m_S$ -Subzustands.



a) ENDOR (schwache Kopplung)



b) ENDOR (starke Kopplung)



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der Energieniveaus (oben) und Linienspektren (unten) von ENDOR (NMR)-Übergängen für ein Spinsystem  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  mit einem isotropen  $g$ -Faktor. Unter der Annahme einer positiven isotropen Hyperfein-Kopplungskonstante  $a_{iso}$  sind die Fälle für einen a) schwach gekoppelten und b) stark gekoppelten Kern dargestellt worden. Die ENDOR-Frequenzen sind für einen a) schwach gekoppelten Kern um die Larmor-Frequenz zentriert und für den b) stark gekoppelten Fall um  $\frac{a_{iso}}{2}$ . Die EPR-Übergänge sind durch durchgezogene Pfeile und die ENDOR-Übergänge durch gestrichelte Pfeile gekennzeichnet. Die Spinzustände sind in Bra-Ket Schreibweise definiert als:  $|++\rangle$  als  $|1\rangle$ ,  $|+-\rangle$  als  $|2\rangle$ ,  $|--\rangle$  als  $|3\rangle$  und  $| - + \rangle$  als  $|4\rangle$ . Die ENDOR-Frequenzen  $\nu_\alpha$  und  $\nu_\beta$  stellen Übergänge zwischen  $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  und  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  dar.

### 3.4.2 ENDOR von $S = \frac{1}{2}$ , $I = 1$ Spinsystemen

Das experimentelle ENDOR-Spektrum für den Kernspin  $I = 1$ , wie z. B. von  $^{14}\text{N}$ , ist etwas komplizierter, da die Anzahl der Kernspinzustände  $m_I$  zunimmt und die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung in Betracht gezogen werden muss. Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung liefert zu den Kern-Übergangsfrequenzen in den ENDOR-Spektren einen Beitrag 1. Ordnung. Für ein anisotropes Spinsystem  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = 1$  mit  $A > 0$  und unter der Annahme, dass die  $\mathbf{g}$ -,  $\mathbf{A}$ - und  $\mathbf{Q}$ -Tensoren kollinear sind und  $B_0$  entlang einer Hauptachse orientiert ist, kann die Resonanzbedingung für ENDOR-Übergänge 1. Ordnung durch die Gleichung 3.31 angegeben werden.

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \frac{|A_i|}{2} \pm \nu_L \pm \frac{3}{2}|Q_i| \quad \left( \frac{|A|}{2} > 2\nu_L > 3|Q_i| \right) \quad (3.31)$$

Der Index  $i$  stellt die Tensor-Hauptachsen  $x, y$  oder  $z$  dar. Das ENDOR-Spektrum besteht dabei aus vier ENDOR-Linien, die in Abbildung 3.5 schematisch skizziert sind. Wie im Kapitel 2.1.4 schon erwähnt, ist der  $\mathbf{Q}$ -Tensor spurlos. Die  $\mathbf{Q}$ -Tensorhauptachsen sind in Gleichung 3.32, 3.33 und 3.34 definiert.

$$Q_{xx} = -\kappa(1 - \eta) \quad (3.32)$$

$$Q_{yy} = -\kappa(1 + \eta) \quad (3.33)$$

$$Q_{zz} = 2\kappa \quad (3.34)$$

Die Elektron- und Kern-Zeeman-Wechselwirkung zeigen eine Abhängigkeit vom äusseren Magnetfeld  $B_0$ . Dies ist aus Gleichung 2.1 zu sehen. Die Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Kopplung sind hingegen von der Magnetfeldstärke unabhängig. So können unter bestimmten Bedingungen reine Kern-Quadrupol-Resonanzen beobachtet werden. Im X-Band (9.7 GHz) ist häufig eine 'exact cancellation'-Bedingung ( $2\nu_L \approx |A|$ ) erfüllt, in der die Kern-Zeeman-Wechselwirkung von ähnlicher Grössenordnung wie die Hyperfein-Wechselwirkung ist. Diese Bedingung

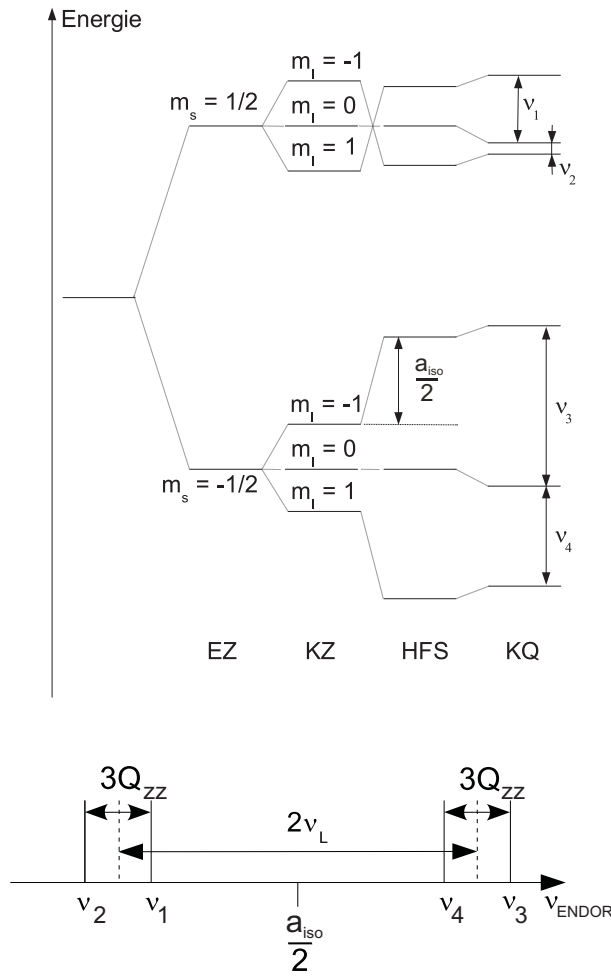
$$0 \approx |\nu_L - m_S A| < \kappa$$

ist oft für einen  $^{14}\text{N}$ -Kern erfüllt, der nicht direkt an das spintragende Metall-Zentrum gekoppelt ist [77]. Wie aus Abbildung 3.6 zu entnehmen ist, überlagern sich die Beiträge der Hyperfein- und Kern-Zeeman-Wechselwirkung gerade am Kernort. So verschwindet am Kernort unter dieser Bedingung in einem der beiden  $m_S$ -Zustände das Magnetfeld. In diesem Zustand dominieren die elektrischen Wechselwirkungen am Ort des Kerns, die mit dem Quadrupolmoment des  $^{14}\text{N}$ -Kerns koppeln. Die drei charakteristischen Kern-Quadrupol-Frequenzen (sog. 'Nullfeld'-Übergänge) sind gegeben durch

$$\nu_0 = \frac{e^2 q Q}{2h} \eta = 2\kappa\eta \quad (3.35)$$

$$\nu_- = \frac{3e^2 q Q}{4h} \left(1 - \frac{\eta}{3}\right) = \kappa(3 - \eta) \quad (3.36)$$

$$\nu_+ = \frac{3e^2 q Q}{4h} \left(1 + \frac{\eta}{3}\right) = \kappa(3 + \eta). \quad (3.37)$$

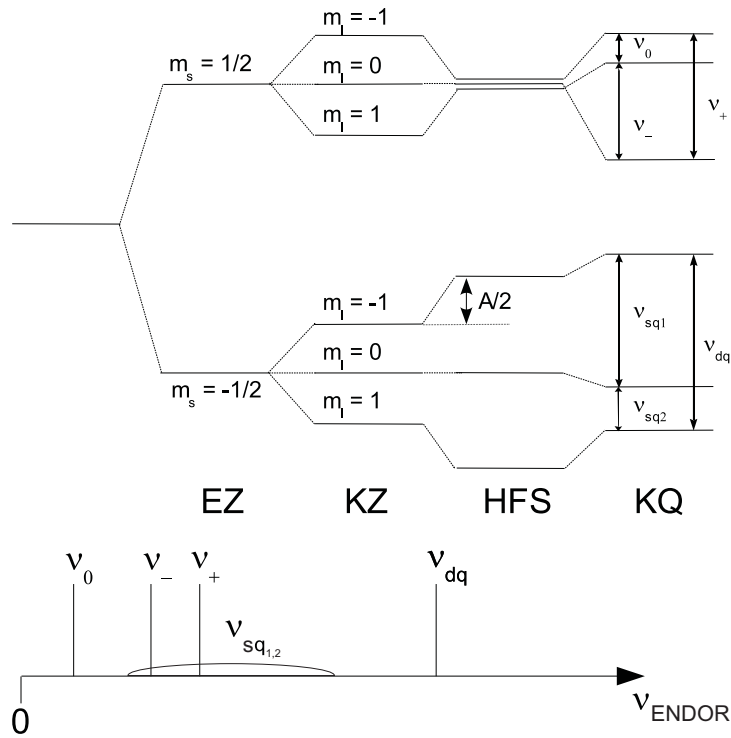


**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Energieniveaus (oben) für das Spinsystem  $S = \frac{1}{2}, I = 1$  mit einem isotropen  $g$ -Faktor, einer isotropen Hyperfein-Kopplung  $a_{iso}$  und einem axialen Kern-Quadrupol-Kopplungstensor  $\mathbf{Q}$  für  $3Q_i < 2\nu_L$ . Das ENDOR (NMR)-Linienspektrum (unten) für den stark gekoppelten Fall ist um  $\frac{a_{iso}}{2}$  zentriert und um  $2\nu_L$  aufgespalten. Die jeweilige ENDOR-Linie ist zusätzlich durch die Kern-Quadrupol-Kopplung um  $3Q_{zz}$  aufgespalten.

Aus diesen Kern-Quadrupol-Frequenzen lassen sich durch Gleichung 3.35 die Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante  $\kappa$  und der Asymmetrieparameter  $\eta$  berechnen. In dem anderen  $m_S$ -Zustand wird das effektive magnetische Feld am Kernort grösser als das äussere Feld. Die Kern-Übergangsfrequenzen aus diesem  $m_S$ -Zustand, in dem sich die Hyperfein- und die Kern-Zeeman-Wechselwirkung addieren<sup>33</sup>, werden als  $\nu_{sq1,2}$  und  $\nu_{dq}$  bezeichnet. Die Übergänge  $\nu_{sq1,2}$  kennzeichnen Einquanten-Übergänge (engl. *single-quantum transition*)

<sup>33</sup>In der Literatur wird dieser spezielle Fall im Vergleich zur 'exact cancellation'-Bedingung als Hochfeld-Bedingung bezeichnet. Sie ist durch die Bedingung  $|\nu_L \pm \frac{A}{2}| \gg \kappa$  gegeben.





**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Energieniveaus (oben) für das Spinsystem  $S = \frac{1}{2}, I = 1$  unter der 'exact cancellation'-Bedingung  $|\nu_L| = |\frac{A}{2}|$ . Exemplarische Darstellung eines sich unter der 'exact cancellation'-Bedingung ergebenden ENDOR- bzw. ESEEM-Spektrums (unten).

mit  $\Delta m_I = \pm 1$  und  $\nu_{dq}$  stellt einen Doppelquanten-Übergang (engl. *double-quantum transition*) mit  $\Delta m_I = \pm 2$  dar. Der Doppelquanten-Übergang ist durch die Formel

$$\nu_{dq} \approx 2 \left[ \left( |\nu_L| + \left| \frac{a_{iso}}{2} \right| \right)^2 + \kappa^2 (3 + \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.38)$$

gegeben. Dieser Ausdruck für die Doppelquanten-Übergangsfrequenz  $\nu_{dq}$  gilt nur unter der Annahme, dass der anisotrope Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Durch Gleichung 3.48 lässt sich somit die isotrope Hyperfein-Kopplung  $a_{iso}$  abschätzen. In Abbildung 3.6 ist exemplarisch ein ENDOR- bzw. ESEEM-Spektrum unter der 'exact cancellation'-Bedingung dargestellt. Die ESEEM-Methode wird im Kapitel 3.5 näher erklärt. In ESEEM-Spektren von ungeordneten Systemen werden die Kern-Quadrupol-Frequenzen ( $\nu_0$ ,  $\nu_-$  und  $\nu_+$ ) als schmale Linien beobachtet, da sie keine Orientierungs-Abhängigkeit vom äusseren Magnetfeld aufweisen. Dagegen wird die Doppelquanten-Übergangsfrequenz  $\nu_{dq}$  als breite Linie beobachtet. Diese Linienbreite wird hauptsächlich durch die Beiträge der annähernd isotropen Wechselwirkungen verursacht, da die Pulververbreiterung durch Kern-Quadrupol-Wechselwirkung wegfällt<sup>34</sup>. Die Doppel-

<sup>34</sup>In diesem Fall heben sich die anisotropen Beiträge der Kern-Quadrupol- und Hyperfein-Wechselwirkung gegenseitig auf.

quanten-Übergänge sind in 1. Ordnung Störungstheorie entsprechend  $\nu_{dq\pm} = A/2 \pm \nu_L$  definiert. Die Einquanten-Übergänge sind weniger intensiv<sup>35</sup>, so dass sie in ESEEM-Spektren von ungeordneten Systemen nicht beobachtet werden [78]. Die Einquanten-Übergänge sind in 1. Ordnung Störungstheorie entsprechend  $\nu_{sq\pm} = A/2 \pm \nu_L \pm 3Q/2$  definiert.

### 3.4.3 Davies-ENDOR

In ENDOR-Experimenten wird die viel grössere Polarisierung der Elektronenspin-Übergänge zur empfindlichen Detektion von Kernspin-Übergängen genutzt. Die von Davies eingeführte ENDOR-Pulssequenz ist in Abbildung 3.7 schematisch skizziert. Die Davies-ENDOR-Methode [76, 79, 80, 81] basiert auf dem Transfer von Spin-Polarisation<sup>36</sup>. Das Prinzip der Methode wird im Folgenden am Beispiel des Spinsystems  $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$  beschrieben.

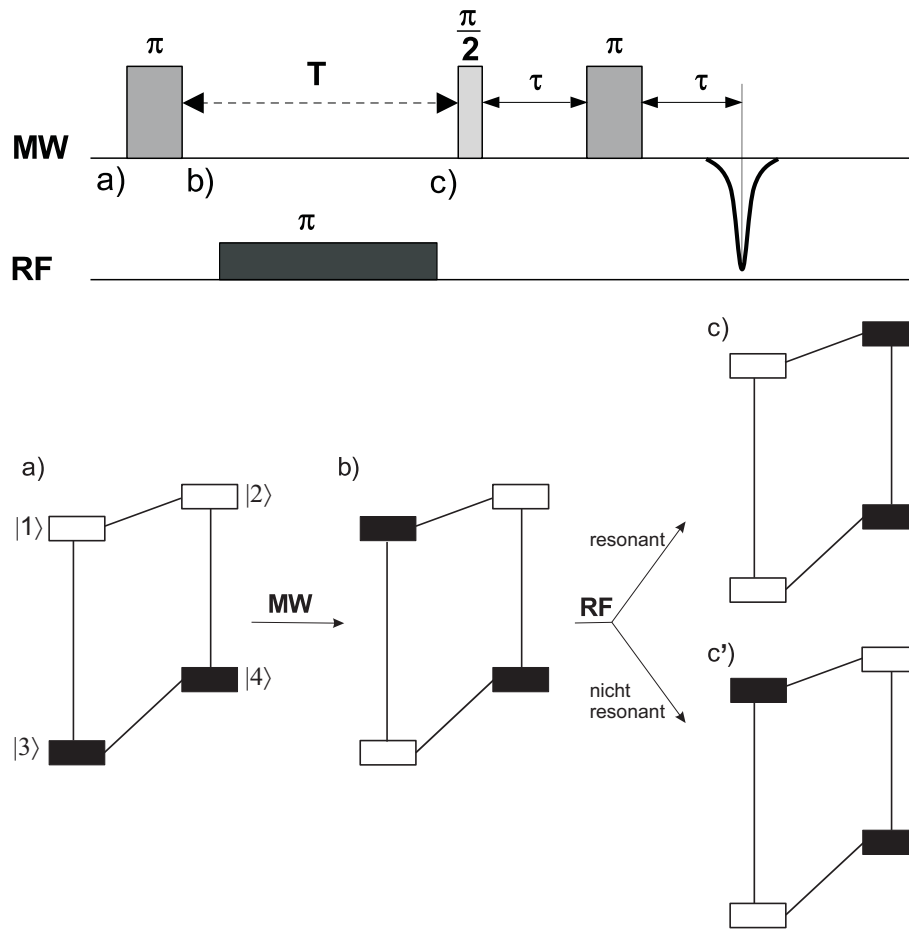
Im thermischen Gleichgewicht ist das Spinsystem im Zustand einer Spin-Polarisation, die in Abbildung 3.7 (unten, a) durch ein Energieniveaudiagramm schematisch dargestellt ist. Ein EPR-Übergang kann nur unter der Voraussetzung stattfinden, dass ein Populationsunterschied in den Energieniveaus der Elektronenspins besteht. Der Zustand eines Spinsystems wird durch  $|m_S m_I\rangle$  oder z. B. durch  $|++\rangle$  oder auch  $|1\rangle$  definiert. Ausgehend von einer selektiven Anregung des EPR-Übergangs von  $|1\rangle$  nach  $|3\rangle$  beginnt daher das ENDOR-Experiment mit einem selektiven  $\pi$ -MW-Puls. Wie in Abbildung 3.7 (unten, b) gezeigt, invertiert dieser Puls (Inversionspuls) die Elektronenspin-Population bzw. Besetzung der Niveaus eines einzelnen EPR-Übergangs zwischen den Niveaus  $|1\rangle$  und  $|3\rangle$ <sup>37</sup>. Eine Superposition homogener Linien mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen bewirkt eine inhomogene Linienverbreiterung. Bei der MW-Anregung einer inhomogenen Linie wird nur ein Teil der Spins 'on-resonance' sein. Nur dieser resonante Anteil der beitragenden Spins kann auf der gesamten inhomogenen Linie gesättigt werden. Durch diesen Prozess, der auch 'Loch brennen' (engl. *hole burning*) genannt wird, wird ein Loch in die Linie gebrannt (s. Abbildung 3.8). Dieser Inversionspuls, wie zusätzlich noch in Abbildung 3.8 (unten, b) zu sehen ist, verursacht ein 'spektrales Loch' in der inhomogenen Linie des EPR-Spektrums. Unter bestimmten Bedingungen kann eine homogene Linie durch die MW-Einstrahlung verschwinden. Dieser Effekt, der die Linie zum Verschwinden bringt, wird auch 'Sättigung' genannt. Die Lochbreite entspricht dann der Breite der homogenen Linien<sup>38</sup>. Die Kernspin-Übergänge sind nach diesem  $\pi$ -MW-Puls in beiden  $m_S$ -Zustände polarisiert. Da die Elektron-Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  in gefrorenen Lösungen je nach Temperatur mehrere hundert Mikrosekunden betragen kann [40], reicht diese Zeit meistens aus, um die Kernspin-Polarisation in einem der beiden  $m_S$ -Zustände

<sup>35</sup>Die Anisotropie der Hyperfein-Kopplung ist bei Einquanten-Übergängen deutlich grösser als bei den Doppelquanten-Übergängen.

<sup>36</sup>Die thermische Kernspin-Polarisation wird hierbei vernachlässigt, da sie aufgrund des Boltzmann-Gleichgewichts sehr klein ist.

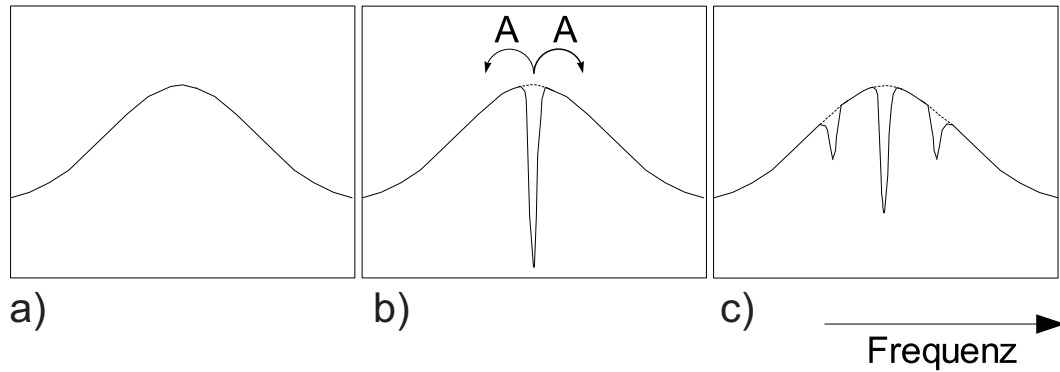
<sup>37</sup>Dies erfordert eine Anregungsbandbreite des Pulses, die kleiner als die Differenz zwischen  $\nu_{13}$  und  $\nu_{24}$  ist.

<sup>38</sup>Im Festkörper kann aus einer homogenen Linienbreite die transversale Relaxationszeit  $T_2$  bestimmt werden. Sie entspricht allerdings nicht mehr der Definition der Relaxationszeit  $T_2$  aus der Bloch-Gleichung. Deshalb ist es besser, den Begriff der Phasengedächtniszeit  $T_m$  zu benutzen.



**Abbildung 3.7:** Oben: Pulssequenz für ein Davies-ENDOR Experiment, bestehend aus MW- und RF-Pulsen. Unten: Schematischer Verlauf der Wirkung des Davies-ENDOR-Experiments auf die Besetzung der Energieniveaus (Populationsänderung der Zustände) eines Spinsystems mit  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  für den EPR-Beobachterübergang  $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ . Schwarze (hohe Besetzung) und weisse (niedrige Besetzung) Kästchen beschreiben die Populationsunterschiede der Energieniveaus eines Spinsystems mit  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  nach Boltzmann (s. Abbildung 3.4). a) Population der Zustände im thermischen Gleichgewicht. b) Inversion der Besetzung der Zustände nach dem selektiven  $\pi$ -MW-Puls für den EPR-Übergang  $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ . Erzeugung von Kernspin-Polarisation. c) Populationsänderung nach einem resonanten  $\pi$ -RF-Puls für den Übergang  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ . In diesem Fall wird die Kernspin-Polarisation invertiert und bewirkt dadurch auch eine Veränderung der Polarisation des EPR-Beobachterübergangs. Somit verschwindet das Echosignal auf diesem Übergang. c') Besetzungszustand nach einem nicht-resonanten  $\pi$ -RF-Puls auf diesen Kernspinübergang. In diesem Fall wird ein invertiertes Echo beobachtet.

durch einen selektiven RF-Puls zu invertieren. Abbildung 3.7 (unten, c) zeigt, dass durch einen selektiven  $\pi$ -RF-Puls die Kernspin-Populationen in den Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  invertiert werden. Wie in Abbildung 3.8 (b) gezeigt, wird das gebrannte Loch durch den



**Abbildung 3.8:** Die Wirkung eines Davies-ENDOR-Experiments. a) Die durchgezogene Linie stellt eine inhomogene Linie eines EPR-Spektrums vor dem Experiment dar. b) Durch den ersten selektiven  $\pi$ -MW-Puls wird ein schmales Loch in die inhomogene EPR-Linie gebrannt. Dieser MW-Puls invertiert die Population eines EPR-Übergangs (s. Abbildung 3.7, b). c) Das gebrannte Loch wird durch den anschliessenden resonanten  $\pi$ -RF-Puls von Positionen im EPR-Spektrum (gekennzeichnet durch runde Pfeile) 'gefüllt', wobei eine Populationsänderung der Kernspin- und Elektronenspin-Übergänge stattfindet (s. Abbildung 3.7 unten, c). Diese Positionen liegen im EPR-Spektrum in einer Entfernung vom Loch, die durch die jeweilige Hyperfein-Kopplung  $A$  gegeben ist. Somit können nur die Hyperfein-Kopplungen detektiert werden, die durch den selektiven Inversionspuls nicht angeregt waren. Der Effekt führt zu einer Verminderung der Tiefe des Magnetisierungslochs, für das mit Hilfe der Zwei-Puls-Echo-Sequenz das Echo detektiert wird.

resonanten  $\pi$ -RF-Puls von Positionen im EPR-Spektrum 'gefüllt' (gekennzeichnet durch runde Pfeile), die durch den selektiven MW-Inversionspuls nicht angeregt waren. Hierbei findet eine Populationsänderung der Kernspin-Übergänge statt (s. Abbildung 3.7(unten, c)). Die Positionen im EPR-Spektrum liegen dabei in einer Entfernung vom Loch, die durch die jeweiligen Hyperfein-Kopplungen gegeben ist. Dieser Effekt vermindert die Tiefe des Magnetisierungslochs. Der resonante  $\pi$ -RF-Puls (s. Abbildung 3.7 (unten, c)) führt zum Verschwinden der Populationsdifferenz des ursprünglich angeregten EPR-Übergangs ( $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ ) und somit auch der Echointensität. Bei einem nicht-resonanten  $\pi$ -RF-Puls (s. Abbildung 3.7(unten, c')) wird dagegen ein Echo gemessen. Die Amplitude ist im Idealfall genauso gross, wie die des invertierten Echos. Eine analoge Beschreibung gilt auch für den anderen Kernspin-Übergang bzw. den anderen EPR-Beobachterübergang.

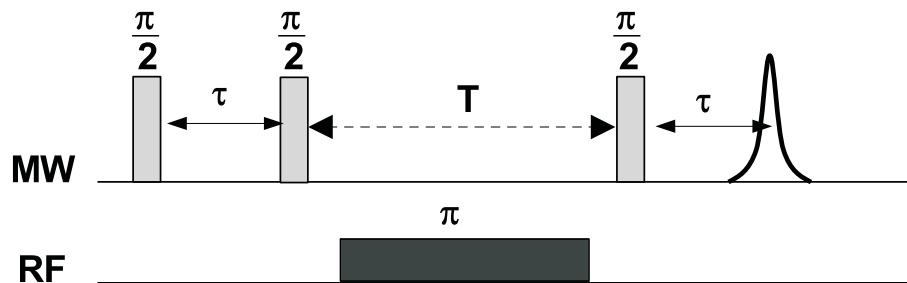
Im Fall exakter Inversion der Populationen existiert also kein Populationsunterschied zwischen den Niveaus  $|1\rangle$  und  $|3\rangle$  (s. Abbildung 3.7(unten, c) oder zwischen  $|2\rangle$  und  $|4\rangle$ ,

was zum Verschwinden des Echos führt. Die Intensität des ENDOR-Signals beträgt bei optimal gewählten experimentellen Parametern nur wenige Prozent der Intensität des EPR-Signals. Der Kernspin-Übergang kann dann indirekt über die  $(\frac{\pi}{2} - \tau - \pi)$ -Echo-Pulsfolge detektiert werden. Diese Detektor-Pulsfolge (Hahn-Echo) erzeugt ein Echosignal, das die echte Elektronenspin-Polarisation am Magnetisierungsloch über die Elektronen-Kohärenz detektiert<sup>39</sup>. Im Davies-ENDOR-Experiment wird die Echo-Amplitude des invertierten Echos bei einer festen Position des äusseren Magnetfelds  $B_0$  in Abhängigkeit von der Radiofrequenz beobachtet, die variiert wird. Die ENDOR-Intensität entspricht nicht exact der Multiplizität der Kerne, da die RF-Pulse die verschiedenen NMR- bzw. ENDOR-Übergänge aufgrund der Hyperfein-Kopplung unterschiedlich stark anregen.

Die Empfindlichkeit des Davies-ENDOR-Experiments hängt von der Hyperfein-Wechselwirkung ab. Für kleine Kopplungen, die innerhalb des gebrannten Lochs liegen, ist die Davies-ENDOR-Methode unempfindlich. Diese eignet sich somit besser zum Nachweis grosser Hyperfein-Kopplungen, während die nachfolgend beschriebene Mims-ENDOR-Methode besser für die Detektion kleiner Kopplungen geeignet ist.

### 3.4.4 Mims-ENDOR

Im Mims-ENDOR-Experiment [75] wird ein *stimuliertes* Echo als Funktion der variablen Frequenz des RF-Pulses gemessen. Der selektive RF-Puls wird in der Zeit  $T$  zwischen dem zweiten und dritten MW-Puls angewendet.

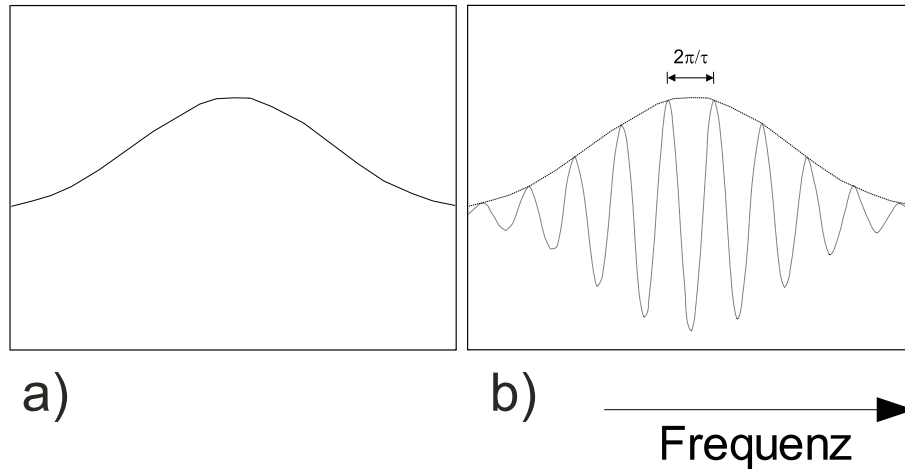


**Abbildung 3.9:** Pulssequenz für das Mims-ENDOR Experiment, bestehend aus MW- und RF-Pulsen.

Im allgemeinen werden die MW-Pulse im Mims-ENDOR-Experiment sehr kurz und damit nicht-selektiv gewählt, so dass eine grosse spektrale Anregungsbandbreite erreicht wird. Wie im Kapitel 3.3 schon beschrieben wurde, überführt der erste  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Puls die im thermischen Gleichgewicht vorhandene  $z$ -Magnetisierung (Elektronenspin-Polarisation) in eine transversale Magnetisierung in der  $x, y$ -Ebene. Dabei wird Elektronen-Kohärenz erzeugt. Durch den folgenden  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Puls wird die Magnetisierung wieder in die  $z$ -Richtung

<sup>39</sup>Die Intensität des EPR-Übergangs wird mit Hilfe des Hahn-Echo-Experiments detektiert.

gedreht, so dass die ursprüngliche Elektronenspin-Polarisation durch den zweiten  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Puls in Kern-Kohärenzen<sup>40</sup> transferiert wird. Diese Pulsfolge ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ ) erzeugt ein Magnetisierungsmuster (Polarisationsmuster) in der inhomogenen EPR-Linie mit einer Frequenz  $\nu_P = \frac{2\pi}{\tau}$  (s. Abbildung 3.10, a und b). Die erzeugten Kern-Kohärenzen können durch einen selektiven  $\pi$ -RF-Puls zwischen den Kernspin-Zuständen beeinflusst werden. Wenn der folgende RF-Puls resonant ist, werden die Populationen bei diesem Kernspin-Übergang geändert. Folglich wird auch das Polarisationmuster geändert, so dass ein



**Abbildung 3.10:** Die Wirkung des Mims-ENDOR-Experiments. Die Pulsfolge  $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$  erzeugt ein Magnetisierungsmuster bzw. Polarisationsmuster (b) in der inhomogenen EPR-Linie (a) mit einer Frequenz  $\nu_P = \frac{2\pi}{\tau}$ . Durch einen längeren  $\tau$ -Wert wird das Magnetisierungsmuster feiner.

Transfer von Spinpaketen innerhalb dieses Polarisationsmusters erzeugt wird. Die Anregung eines Kernspin-Übergangs verschiebt die Larmor-Frequenzen der Elektronen, was eine Verschiebung der Frequenzskala der  $z$ -Magnetisierung bewirkt. Daraus resultiert eine Veränderung des Rephasierungsmusters, welches das Echo bildet. Die durch den (selektiven) RF-Puls veränderte Kernspin-Polarisation wird durch den nicht-selektiven  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Puls<sup>41</sup> in Elektronenspin-Kohärenz transformiert, die als *stimuliertes* Echo detektiert wird. Das stimulierte Echo wird als eine Funktion der variablen Radiofrequenz gemessen, wobei  $\tau$  konstant gehalten wird. Aufgrund der komplizierten  $\tau$ -abhängigen Magnetisierungsmuster auf der EPR-Linie werden im Mims-ENDOR-Spektrum sog. 'blinde Stellen' (engl. *blind spots*) beobachtet. Diese 'blinden Stellen' entstehen in Mims-ENDOR-Spektren für Werte von

$$\tau = \frac{2\pi n}{a} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.39)$$

<sup>40</sup>Die Kohärenz bezeichnet dabei ein Übergang zwischen zwei Eigenzuständen. Im Fall eines Spinsystems  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  stellen die Kern-Kohärenzen die Kernspin-Übergänge zwischen  $|1\rangle \longleftrightarrow |2\rangle$  und  $|3\rangle \longleftrightarrow |4\rangle$  dar.

<sup>41</sup>Zum Zeitpunkt  $\tau + T$  erfolgt der dritte  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Puls, der die Magnetisierung entlang der  $z$ -Achse noch einmal in die  $x, y$ -Ebene überführt.

wobei  $a$  die Hyperfein-Kopplung gekennzeichnet. Durch einen längeren  $\tau$ -Wert wird das Magnetisierungsmuster feiner. Dies hat zur Folge, dass kleinere Hyperfein-Kopplungen detektiert werden können. Wegen der 'blinden Stellen' sollte das Mims-ENDOR-Experiment bei mehreren  $\tau$ -Werten durchgeführt werden. Dadurch wird ein vollständiger Überblick über das ENDOR-Spektrum und dessen richtige Linienform erhalten. Im Kapitel 3.6 in Abbildung 3.15 auf Seite 57 werden Beispiele für 'blinde Stellen', die auf ähnliche Weise auch im HYSCORE-Spektrum vorkommen, gezeigt. Das Davies-ENDOR zeigt im Vergleich zum Mims-ENDOR keine 'blinden Stellen', weist jedoch eine kleinere Echoamplitude auf. Dies liegt daran, dass die Mims-ENDOR-Methode mit nicht-selektiven MW-Pulsen durchgeführt wird. Aufgrund dessen ist ein Vergleich der relativen Echointensitäten dieser beiden ENDOR-Methoden nicht möglich.

Die Pulsfolge  $(\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2})$  wird ausser im Mims-ENDOR-Experiment auch im ESEEM- und HYSCORE-Experiment verwendet.

### 3.5 ESEEM-Spektroskopie

Mit Hilfe der ESEEM-Spektroskopie werden in Analogie zur ENDOR-Spektroskopie die Kern-Frequenzen beobachtet. In der ENDOR-Spektroskopie werden die Kern-Übergänge direkt mit RF-Pulsen angeregt, wo hingegen in der ESEEM-Spektroskopie die Empfindlichkeit der Elektronenspins ausgenutzt wird. Die Kern-Frequenzen werden bei beiden Methoden indirekt über MW-Pulse detektiert [82]. Die ESEEM-Methode bringt den Vorteil, dass kein aufwendiger apparativer Aufbau (wie z. B. ENDOR-Resonator und RF-Verstärker) wie in einem ENDOR-Experiment notwendig ist. Im allgemeinen sind mit der ENDOR-Technik die Hyperfein-Kopplungen von Kernen mit kleinen magnetischen Momenten (aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten) schwierig nachzuweisen. Die ESEEM-Spektroskopie wird gewöhnlich angewendet, um die Hyperfein-Wechselwirkungen des paramagnetischen Metall-Zentrums mit schwach gekoppelten Kernen zu detektieren. Mit dieser Methode lassen sich die Hyperfein-Kopplungen von Kernen mit kleinen gyromagnetischen Verhältnissen wie z. B.  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^2\text{D}$  auflösen. Ausserdem ermöglicht sie auch die Beobachtung von Kern-Quadrupol-Kopplungen.

Im allgemeinen liegt der Vorteil der ESEEM-Spektroskopie gegenüber der ENDOR-Spektroskopie in der Möglichkeit kleine Kopplungen zu bestimmen. Die grossen Kopplungen sind aufgrund technischer Einschränkungen wie z. B. Spektrometer-Totzeit nicht detektierbar. Durch moderne 2D-Methoden wie z. B. HYSCORE wird dies teilweise umgangen. In den zwei folgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen der ESEEM- und HYSCORE-Spektroskopie näher erklärt, wobei der Schwerpunkt auf die Analyse der Spektren gelegt wird. Eine detaillierte quantenmechanische Beschreibung der beiden

#### Drei-Puls-ESEEM-Experiment

In der ESEEM-Spektroskopie werden Kernmodulationseffekte beobachtet [78, 83, 84]. Die Elektron-Kern-Wechselwirkungen (Hyperfein-Wechselwirkungen) führen dabei zur Modulation der Echointensität, die durch gleichzeitige Anregung von erlaubten ( $\Delta m_I = 0$ ) und verbotenen ( $\Delta m_I = \pm 1$ ) EPR-Übergängen entsteht [85]. Diese Kernmodulationseffekte



können nur bei Systemen auftreten, die eine anisotrope Hyperfein-Wechselwirkung aufweisen. Ein Drei-Puls-ESEEM-Experiment [83] besteht aus der Pulsfolge  $(\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2} - \tau - \text{Echo})$ , die in Abbildung 3.11 gezeigt ist. Wie im Kapitel 3.4.4 beschrieben wurde, er-



**Abbildung 3.11:** Pulssequenz für das Drei-Puls-ESEEM-Experiment.

zeugt die  $(\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2})$ -Pulsfolge ausgehend von einer im thermischen Gleichgewicht vorhandenen Elektronenspin-Polarisation (longitudinale Magnetisierung) Kern-Kohärenzen [82]. Während der Zeit  $T$  entwickeln sich die Kern-Kohärenzen. Der dritte  $\frac{\pi}{2}$ -Puls wandelt diese Kern-Kohärenzen wieder in beobachtbare Elektronen-Kohärenzen um, die als 'stimuliertes' Echo beobachtet werden können. Wenn die Zeit  $T$  zwischen dem zweiten und dritten  $\frac{\pi}{2}$ -Puls inkrementiert wird, so kann eine Modulation der Echointensität gemessen werden. Diese Modulation der Echointensität wird durch den Begriff Echoumhüllende (engl. *echo envelope*) beschrieben. Die Echoumhüllende Modulation wird durch die Kern-Zeeman- und Hyperfein-Wechselwirkung verursacht. Die Kern-Übergangsfrequenzen der wechselwirkenden Kerne entsprechen den Modulationsfrequenzen. Während des Experiments bleibt die Zeit  $\tau$  zwischen dem ersten und zweiten Puls konstant. Die Echoumhüllende wird als Funktion des variablen Zeitintervalls  $T$  in der Zeitdomäne aufgezeichnet. Eine Fourier-Transformation liefert dann ein Spektrum in der Frequenzdomäne, das Informationen über die Art und Grösse der Hyperfein-Wechselwirkung gibt. Die modulierte Echoamplitude zerfällt in der Zeit  $T$  mit der Relaxationszeit  $T_1$ . Dadurch kann die Modulation länger beobachtet werden, so dass die Fourier-Transformation der experimentell aufgenommenen Zeitdomäne eine gute Auflösung des Spektrums in der Frequenzdomäne ergibt. Dies äussert sich durch schmale ESEEM-Linien im Frequenzspektrum. Das ESEEM-Signal kann bei tiefen Temperaturen  $T < 10$  K für langsam relaxierende Metall-Zentren wie  $\text{Cu}^{2+}$  für etwa 3 bis 4  $\mu\text{s}$  beobachtet werden.

Für das  $S=\frac{1}{2}$ ,  $I=\frac{1}{2}$  Spinsystem lautet die Drei-Puls-ESEEM Modulationsformel<sup>42,43</sup>:

$$\begin{aligned}
 V(\tau, T) &= V_\alpha(\tau, T) + V_\beta(\tau, T) \\
 &= 1 - \frac{k}{4} \{ [1 - \cos(\omega_\alpha \tau)] [1 - \cos(\omega_\beta(\tau + T))] \\
 &\quad + [1 - \cos(\omega_\beta \tau)] [1 - \cos(\omega_\alpha(\tau + T))] \},
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

wobei  $k$  der Modulationstiefenparameter [83] ( $k = (\frac{\omega_L B}{\omega_\alpha \omega_\beta})^2$ ) ist. Eine Beobachtung der Echomodulation erfordert somit das Vorhandensein einer pseudo-säkulären ( $B$ ) Kopp-

<sup>42</sup>Die Modulationsformel kann mit Hilfe des Dichteoperator-Formalismus hergeleitet werden.

<sup>43</sup>Die Frequenzen werden in den folgenden Formeln für die ESEEM- und HSCORE-Methoden in Kreisfrequenzen  $\omega$  ausgedrückt.



lung zwischen Elektron und Kernen. Die Modulationsamplitude  $k$  beträgt im allgemeinen nur wenige Prozent und zeigt eine starke Abhängigkeit von der Hyperfein-Kopplung und deren Anisotropie. Wenn der Spin-Hamilton-Operator pseudo-säkulare Terme der Form  $BS_z I_x$  und  $BS_z I_y$  enthält<sup>44</sup>, treten in entsprechenden Spinsystemen verbotene Übergänge auf. Die Modulationsintensität hängt von der Stärke der Kern-Zeeman- und Hyperfein-Wechselwirkung ab. Durch die Verwendung eines niedrigen äusseren Magnetfelds  $B_0$  wird eine Vergrösserung der Intensität der Modulationsamplitude ermöglicht [86, 87].

Für den Fall einer isotropen Hyperfein-Kopplung oder einer Orientierung des äusseren Magnetfelds entlang einer Richtung der Hauptachsen des  $\mathbf{A}$ -Tensors wird die Bedingung  $B = 0$  gelten. Dies bewirkt, dass die ESEEM-Modulation verschwindet<sup>45</sup>. Im ESEEM-Spektrum werden ENDOR bzw. NMR-Übergänge unter der Voraussetzung, dass die Terme  $[1 - \cos(\omega_{\alpha,\beta}\tau)] \neq 0$  sind, beobachtet. Wenn einer dieser Terme gleich Null gewählt wird, so verschwindet eine der beiden ENDOR-Frequenzen. In diesem Fall können im Drei-Puls-ESEEM-Experiment [88] ebenso wie im Mims-ENDOR-Experiment 'blinde Stellen' in Erscheinung treten. Durch eine geeignete Wahl des  $\tau$ -Wertes können z. B. Signale von  $^1\text{H}$ -Kernen völlig unterdrückt werden. Dabei entspricht der  $\tau$ -Wert der ganzzahligen Periodizität der Larmor-Frequenz des unterdrückten Kerns.

$$\tau_{\text{blinde Stellen}} = \frac{n}{\nu_L} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.41)$$

Aufgrund dieses Effekts ist eine mehrmalige Messung des Drei-Puls-ESEEM-Spektrums für verschiedene  $\tau$ -Werte erforderlich, um diese 'blinden Stellen' auszuschliessen und wirklich alle Kern-Frequenzen zu detektieren. Einen weiteren Nachteil des Drei-Puls-ESEEM-Experiments stellt die Spektrometer-Totzeit<sup>46</sup> dar, da in dieser Zeit keine Signale aufgenommen werden können. Diese Totzeit ist für ungeordnete Systeme von Bedeutung, da die Anisotropie der Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung zu einem schnellen Zerfall des ESEEM-Signals führt.

Unter der Bedingung, dass die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernspins vernachlässigt werden können, wird für mehrere Kerne die Echomodulation durch die folgende Produktregel ausgedrückt:

$$V_{\text{Mod}}(n) = \frac{1}{2} \left[ \prod_i^n V_i^\alpha(\tau, T) + \prod_i^n V_i^\beta(\tau, T) \right]. \quad (3.42)$$

$V_{\text{Mod}}$  beschreibt die Abhängigkeit der Echointensität von  $\tau$  und  $T$ , und  $V_i$  die nach Gleichung 3.40 berechnete Modulationsintensität bzw. Modulationsamplitude der einzelnen Kerne. Diese Regel vereinfacht dabei deutlich die Behandlung von grösseren Spinsystemen. Im ESEEM-Spektrum werden nach Gleichung 3.42 innerhalb desselben  $m_S$ -Zustands

<sup>44</sup>Die pseudo-säkularen Terme führen zu einer Modulation der Echointensität als Funktion der variablen Zeit  $T$ .

<sup>45</sup>Falls  $B = 0$  ist, können keine verbotenen Übergänge induziert und somit keine Echomodulationen beobachtet werden.

<sup>46</sup>Die Spektrometer-Totzeit bezeichnet die Zeit nach einem MW-Puls, in welcher die im Resonator absorbierte Energie wieder abgegeben wird. Sie beträgt gewöhnlich etwa 100 bis 200 ns.

die Kombinationsfrequenzen gebildet, wobei diese meistens eine geringe Intensität aufweisen.

Im Drei-Puls-ESEEM-Experiment werden durch die Vielzahl der Pulse mehrere Echosignale beobachtet. Diese führen zu einer Überlagerung der Signale und zur Störung bei der Detektion des erwünschten Signals. Die unerwünschten Echos können durch einen bestimmten Phasenzyklus vermieden werden. Der Phasenzyklus minimiert durch geeignete Wahl der Phasen der MW-Pulse die unerwünschten Echos [89]. Eine Pulssequenz mit der Anzahl  $N$  an Pulsen erzeugt  $N_{Echo} = 3^{N-1} - 2^{N-1}$  Echos [90]. In dem Drei-Puls-ESEEM-Experiment erzeugen die drei MW-Pulse fünf Echos<sup>47</sup>. Deswegen ist es notwendig beim Drei-Puls-ESEEM-Experiment einen Phasenzyklus durchzuführen. In Tabelle 3.1 ist der Vier-Phasenzyklus mit Phasenlagen und Signaldetektion gezeigt, der in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Phasen von MW-Pulsen werden in einer vorgeschriebenen Art und Weise geändert, um alle Echos ausser dem *'stimulierten'* Echo auszulöschen. Die Phasen des ersten und zweiten Pulses (+x bzw. -x) verändern sich im Vier-Phasenzyklus, wobei die Phase des letzten Pulses (+x) unverändert bleibt. Nach jeder Stufe werden die Signale mit entsprechenden Vorzeichen (s. Tabelle 3.1) detektiert. Das Gesamtsignal ergibt sich dann als Summe über alle vier Stufen der Signalaufnahme. Das ESEEM-Spektrum wird

**Tabelle 3.1:** Phasenlage der Pulse und der Vorzeichen der Detektion für den vierstufigen Phasenzyklus im Drei-Puls-ESEEM-Experiment. Nach jeder Stufe werden die Signale mit entsprechendem Vorzeichen der Detektion aufgenommen. Das Gesamtsignal ist dann durch die Summe über alle vier Stufen der Detektion gegeben.

	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	Detektion
1	+ x	+ x	+ x	+y
2	- x	+ x	+ x	-y
3	+ x	- x	+ x	-y
4	- x	- x	+ x	+y

experimentell in der Zeitdomäne detektiert, so dass eine Fourier-Transformation (FT) das Spektrum in der Frequenzdomäne liefert.

Die beiden NMR-Frequenzen  $\omega_{\alpha,\beta}$  treten, wie in Gleichung 3.40 gezeigt, analog zum ENDOR-Spektrum auf. Somit entspricht die Lage der Kern-Übergänge im ESEEM-Spektrum der Lage der Kern-Übergänge im ENDOR-Spektrum<sup>48</sup>, wobei die Linienform unterschiedlich ist [66]. Die ESEEM- und ENDOR-Spektroskopie stellen komplementäre Methoden dar. Jedoch setzt die ESEEM-Methode eine anisotrope Hyperfein-Kopplung

<sup>47</sup>Es entstehen drei Hahn-Echos (Puls 1 und 2, Puls 2 und 3, Puls 1 und 3), ein stimuliertes Echo (SE) und ein refokussiertes Hahn-Echo (RE).

<sup>48</sup>Für die Auflösung im ENDOR-Experiment ist die Phasengedächtniszeit  $T_m$  der Kernspins maßgeblich, die in der Regel deutlich länger als die der Elektronenspins ist.

voraus, wobei die ENDOR-Methode im Gegensatz zu ESEEM auch die Bestimmung einer isotropen Hyperfein-Kopplung ermöglicht.

## 3.6 HYSCORE-Spektroskopie

Hyperfein-Kopplungen liefern viele wertvolle Strukturinformationen. Der isotrope Anteil ist eine Funktion der Spindichte im  $s$ -Orbital am Kernort, der durch den Fermi-Kontakt-Term definiert ist. Der anisotrope Anteil beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Elektron- und Kernspin. Die Ermittlung dieser Grössen kann sogar für Einkristalle aufgrund von Signalüberlappungen mühsam sein. Ausserdem ist für ungeordnete Systeme die experimentelle Bestimmung in Folge einer der ungenügenden Auflösung oft nicht möglich, da die Überlappung von Signalen und stark anisotrope Hyperfein-Kopplungen die Interpretation der Spektren zusätzlich erschweren. Die 2D Hyperfein-Korrelations-Spektroskopie HYSCORE ermöglicht eine bessere spektrale Auflösung und Trennung von verschiedenen Hyperfein-Kopplungen [91,92,93,94,95]. Zunächst erfolgt die Beschreibung der 2D-HYSCORE-Methode, die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt. Ausserdem werden die Vorteile dieser 2D Methode im Vergleich zu den 1D Methoden ENDOR und ESEEM diskutiert. Danach wird die Analyse der Spektren näher erläutert.

In Abbildung 3.12 ist die HYSCORE-Pulssequenz schematisch dargestellt, die auf der Drei-Puls-ESEEM-Pulsfolge basiert. Die HYSCORE-Methode wurde von P. Höfer und M. Mehring entwickelt [92]. Das HYSCORE-Spektrum wird experimentell bei einem festen Wert des äusseren Magnetfelds und bei einem festen  $\tau$ -Wert gemessen. Im HYSCORE-Experiment erzeugt die schon bekannte  $(\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2})$ -Pulsfolge Kern-Kohärenzen (Kapitel 3.11). Diese Kern-Kohärenzen können sich während der Zeit  $t_1$  entwickeln. Durch den an-

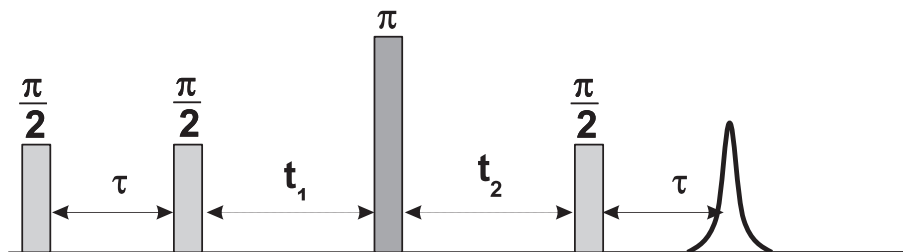


Abbildung 3.12: Pulssequenz für ein HYSCORE-Experiment.

schliessenden Inversionspuls  $\pi$  werden die Kern-Kohärenzen gemischt<sup>49</sup>. Dabei werden die Kohärenzen eines Kerns in einem bestimmten  $m_S$ -Zustand in Kohärenzen des gleichen Kerns eines anderen  $m_S$ -Zustands transferiert. Während der Zeit  $t_2$  nach dem  $\pi$ -Puls entwickeln sich die Kern-Kohärenzen erneut. Durch einen  $\frac{\pi}{2}$ -Puls wird diese Kernspin-Kohärenz in die beobachtbare Elektronenspin-Kohärenz umgewandelt, wodurch die Amplitude des Echos beeinflusst wird. Die Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  werden unabhängig voneinander inkrementiert. Das 'invertierte' Echo wird als Funktion der Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  gemessen, so

<sup>49</sup>Dieser  $\pi$ -MW-Puls invertiert den Elektronenspin, in dem er den  $m_S$ -Zustand um  $\pm 1$  ändert.

dass die Aufnahme des Spektrums in zwei Zeitdomänen erfolgt. Die erste Zeitdomäne wird für einen festen  $t_2$ -Wert detektiert, während die Echomodulation als Funktion der Inkrementierung von  $t_1$  gemessen wird. Für die Herleitung der Formeln für die Echomodulation im HYSCORE-Experiment wird hier auf die Literatur [80,96] hingewiesen. Das Signal der zweiten Zeitdomäne wird als Funktion der variablen Zeit  $t_2$  bei konstantem  $t_1$  aufgenommen. Durch anschließende 2D FT des gemessenen modulierten Zeitsignals wird ein 2D Frequenzspektrum mit den Frequenzachsen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  erhalten. Das Echo im HYSCORE-Experiment zerfällt mit der longitudinalen Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Dadurch wird eine gute Frequenzauflösung in beiden Dimensionen erreicht. In Analogie zum Drei-Puls-ESEEM-Experiment muss auch beim HYSCORE-Experiment ein Vier-Phasenzzyklus angewendet werden. Dieser Phasenzzyklus vermindert den Einfluss der unerwünschten Echos, die durch Kombinationen der verschiedenen MW-Pulse entstehen. In Tabelle 3.2 ist der vierstufige Phasenzzyklus für das HYSCORE-Experiment abgebildet.

**Tabelle 3.2:** Phasenlage der Pulse und Vorzeichen der Detektion für einen vierstufigen Phasenzzyklus im HYSCORE-Experiment. Alle  $\frac{\pi}{2}$ -Pulse werden über den x-Kanal und der  $\pi$ -Puls über den y-Kanal gegeben. Die Signale werden nach jeder Stufe mit entsprechendem Vorzeichen der Detektion aufgenommen. Die Summe über alle vier Stufen der Detektion ergibt das Gesamtsignal.

	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\pi$	$\frac{\pi}{2}$	Detektion
1	+ x	+ x	+ x	+ x	+y
2	+ x	+ x	+ x	- x	-y
3	+ x	+ x	- x	+ x	+y
4	+ x	+ x	- x	- x	-y

Für das  $S=\frac{1}{2}$  und  $I=\frac{1}{2}$  Spinsystem ergibt sich die Korrelation zwischen den ENDOR-Frequenzen  $\nu_\alpha$  und  $\nu_\beta$  bzw.  $\nu_\beta$  und  $\nu_\alpha$  (s. Abbildung 3.4), die als Kreuzkorrelationspeaks bezeichnet werden (s. unten). In dieser Abbildung sind diese Frequenzen  $\nu_\alpha$  und  $\nu_\beta$  durch die Kern-Übergänge  $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  bzw.  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  gekennzeichnet. Die Anregungsbandbreite des Inversionspulses stellt einen wichtigen Faktor für die Auflösung der Spektren dar. Für einen nicht-selektiven  $\pi$ -Puls<sup>50</sup> ist die Mischung der Kernspin-Zustände in den verschiedenen  $m_S$ -Zuständen vollständig. Die Wirkung des nicht-selektiven Inversionspulses ist in der Literatur [71,97] beschrieben, in der eine detaillierte quantenmechanische Berechnung mit dem Dichteoperator-Formalismus dargestellt ist. Im Fall eines selektiven Pulses transferiert der  $\pi$ -Puls die Kohärenzen nicht vollständig und sie entwickeln sich auf dem gleichen Übergang. Experimentell werden deswegen auf der Diagonale eines HYSCORE-Spektrums sog. Autokorrelationspeaks wie z. B.  $(\nu_\alpha, \nu_\alpha)$  oder  $(\nu_\beta, \nu_\beta)$  beobachtet (s. Abbildung 3.13). Für einen idealen  $\pi$ -Puls ist dies nicht der Fall. Es treten

<sup>50</sup>Dieser Puls transferiert nun wirkliche Polarisation zu Kern-Kohärenzen und umgekehrt. In diesem Fall beträgt der Flipwinkel des Inversionspulses nicht  $180^\circ$  für alle Spinpakete.

dann nur die Kreuzkorrelationspeaks (engl. '*cross-peaks*') auf, die zwischen Frequenzen desselben Kerns beobachtet werden (s. Abbildung 3.13, schwarze Kreise). In Analogie zum Drei-Puls-ESEEM-Experiment (s. Gleichung 3.40) kommen auch im HYSCORE-Experiment Kombinationspeaks vor (s. Gleichung 3.43). Die Kombinationspeaks weisen wesentlich schwächere Intensitäten als die gewünschten Kreuzpeaks auf [98], so dass sie häufig nicht im HYSCORE-Spektrum auftreten. Erstere sind von Interesse, da sie Informationen über relative Vorzeichen der Kopplung enthalten. Die beobachteten Kombinationsfrequenzen sind als Summen und Differenzen von Kern-Frequenzen desselben  $m_S$ -Zustands definiert. Die Korrelationspeaks koppeln hingegen die Kern-Übergänge von verschiedenen  $m_S$ -Zuständen miteinander. In HYSCORE-Spektren von ungeordneten Systemen erscheinen die Kreuzkorrelationen von anisotrop verbreiterten ESEEM-Linien als Pulverspektren sog. '*ridge*'-Korrelationen. Diese sind in Abbildung 3.14 auf Seite 56 abgebildet.

### 3.6.1 HYSCORE von $S=\frac{1}{2}$ , $I=\frac{1}{2}$ Spinsystemen

Für das  $S=\frac{1}{2}$  und  $I=\frac{1}{2}$  Spinsystem ist die HYSCORE-Modulationsformel in Analogie zur Drei-Puls-ESEEM-Modulationsformel (s. Gleichung 3.40) definiert:

$$V(\tau, t_1, t_2) = \frac{1}{2} [V_\alpha(\tau, t_1, t_2) + V_\beta(\tau, t_1, t_2)] \quad (3.43)$$

$$V_\alpha(\tau, t_1, t_2) = 1 - k \left[ \frac{C_0}{4} + \frac{C_\alpha}{2} \cos(\omega_\alpha t_1 + \frac{\omega_\alpha \tau}{2}) + \frac{C_\beta}{2} \cos(\omega_\beta t_2 + \frac{\omega_\beta \tau}{2}) + \frac{C_c}{2} [c^2 \cos(\omega_\alpha t_1 + \omega_\beta t_2 + \frac{\omega_+ \tau}{2}) - s^2 \cos(\omega_\alpha t_1 - \omega_\beta t_2 + \frac{\omega_- \tau}{2})] \right]$$

$$V_\beta(\tau, t_1, t_2) = 1 - k \left[ \frac{C_0}{4} + \frac{C_\alpha}{2} \cos(\omega_\alpha t_2 + \frac{\omega_\alpha \tau}{2}) + \frac{C_\beta}{2} \cos(\omega_\beta t_1 + \frac{\omega_\beta \tau}{2}) + \frac{C_c}{2} [c^2 \cos(\omega_\alpha t_2 + \omega_\beta t_1 + \frac{\omega_+ \tau}{2}) - s^2 \cos(\omega_\beta t_1 - \omega_\alpha t_2 - \frac{\omega_- \tau}{2})] \right]$$

$$C_0 = 3 - \cos(\omega_\beta \tau) - \cos(\omega_\alpha \tau) - s^2 \cos(\omega_+ \tau) - c^2 \cos(\omega_- \tau)$$

$$C_\alpha = c^2 \cos(\omega_\beta \tau - \frac{\omega_\alpha \tau}{2}) + s^2 \cos(\omega_\beta \tau + \frac{\omega_\alpha \tau}{2}) - \cos(\frac{\omega_\alpha \tau}{2})$$

$$C_\beta = c^2 \cos(\omega_\alpha \tau - \frac{\omega_\beta \tau}{2}) + s^2 \cos(\omega_\alpha \tau + \frac{\omega_\beta \tau}{2}) - \cos(\frac{\omega_\beta \tau}{2})$$

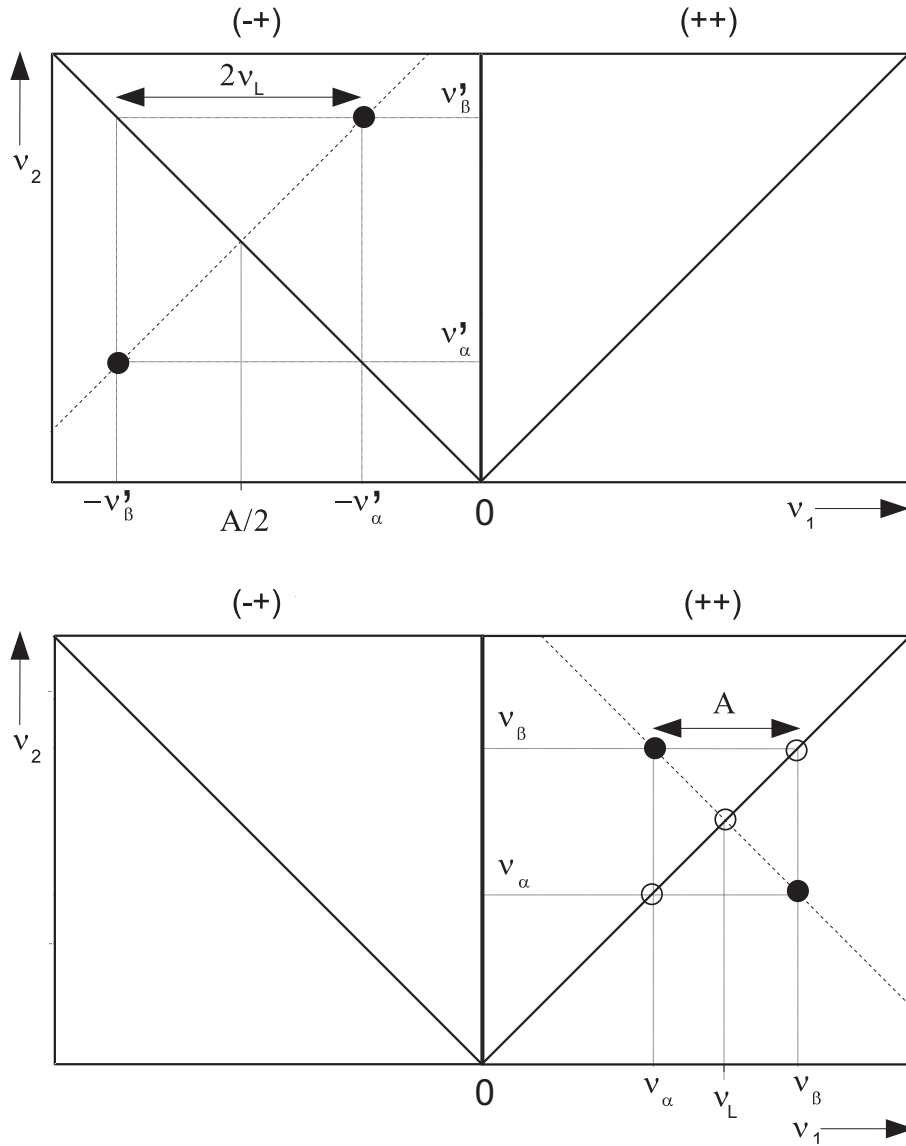
$$C_c = -2 \sin(\frac{\omega_\alpha \tau}{2}) \sin(\frac{\omega_\beta \tau}{2})$$

$$\text{mit } \omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta, \omega_- = \omega_\alpha - \omega_\beta \text{ und } k = s^2 c^2. \quad (3.44)$$

$V_{Mod}$  beschreibt die Abhängigkeit der Echointensität von  $\tau$ ,  $t_1$  und  $t_2$ .  $V_\alpha$  und  $V_\beta$  stellen berechnete Modulationen dar. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der erlaubten und verbotenen Kern-Übergänge sind durch  $s^2 = \sin^2(\frac{\eta}{2})$  und  $c^2 = \cos^2(\frac{\eta}{2})$  beschrieben.  $\eta$

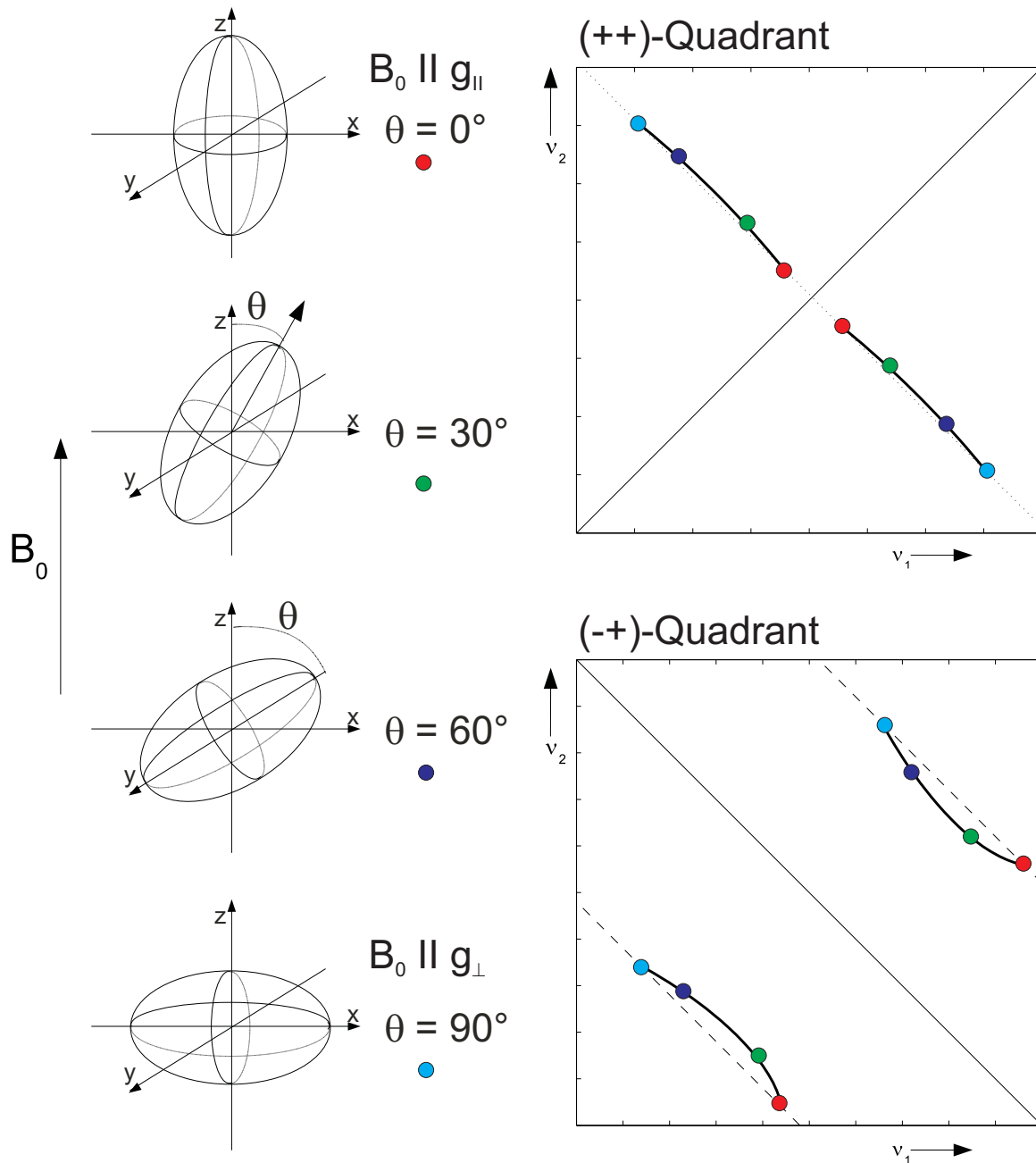
symbolisiert den Winkel zwischen den beiden effektiven Feldern am Kernort der beiden  $m_S$ -Zustände. Durch den  $C_c$  Term wird die Korrelation der beiden NMR-Frequenzen beschrieben, wobei die Intensität der Korrelationspeaks eine Funktion des  $\tau$ -Werts ist. Dieser Term verursacht ausserdem die 'blinden Stellen' im HYSCORE-Spektrum [88, 93]. Diese werden in Abbildung 3.15 auf Seite 57 am Beispiel von  $^1\text{H}$ -Kernen gezeigt und diskutiert. In Abbildung 3.13 ist gezeigt, wie sich schwache (unten) und starke (oben) Hyperfeinkopplungen sowie die Sorte des Atomkerns in einem Einkristall-Spektrum einfach feststellen und identifizieren lassen. Im Fall einer starken Kopplung werden die Korrelationspeaks im  $(-+)$ -Quadranten beobachtet, die von den Peaks bei Vorliegen einer schwachen Kopplung im  $(++)$ -Quadranten klar getrennt sind<sup>51</sup>. Die Abbildung 3.14 zeigt schematisch die Korrelationspeaks in einem Pulver-Spektrum für ein Spinsystem  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$ , z. B. eines  $^1\text{H}$ -Kerns für den Fall schwacher (oben,  $(++)$ -Quadrant) bzw. starker Kopplung (unten,  $(-+)$ -Quadrant). Für den schwach gekoppelten Fall ( $a_{iso} < 2\nu_L$ ) eines  $^1\text{H}$ -Kerns werden im HYSCORE-Spektrum Autokorrelationspeaks ( $(\nu_\alpha, \nu_\alpha)$  und  $(\nu_\beta, \nu_\beta)$ ) und Kreuzkorrelationspeaks ( $(\nu_\alpha, \nu_\beta)$  und  $(\nu_\beta, \nu_\alpha)$ ) im  $(++)$ -Quadranten beobachtet. Die Kreuzkorrelationspeaks sind um die Larmor-Frequenz  $\nu_L$  zentriert und durch die Hyperfeinkopplung  $A$  aufgespalten. Somit lässt sich die Art des Atomkerns und die Stärke der Kopplung anhand des Aufspaltungsmusters und des Quadranten, in denen sie beobachtet werden, feststellen. Für den stark gekoppelten Fall ( $|a_{iso}| > 2|\nu_L|$ ) werden im HYSCORE-Spektrum Autokorrelationspeaks ( $(-\nu'_\alpha, \nu'_\alpha)$  und  $(-\nu'_\beta, \nu'_\beta)$ ) und Kreuzkorrelationspeaks ( $(-\nu_\alpha, +\nu_\beta)$  und  $(-\nu_\beta, +\nu_\alpha)$ ) im  $(-+)$ -Quadranten beobachtet. Die Kreuzkorrelationspeaks im  $(-+)$ -Quadranten sind um die  $\frac{A}{2}$  Position zentriert und um die zweifache Larmor-Frequenz  $2\nu_L$  aufgespalten. Die Abbildung 3.14 (oben, rechts) zeigt die 'ridge'-Gebiete für schwach gekoppelte Kerne, die im Fall von Pulverproben oder gefrorenen Lösungen entstehen. Da sowohl in gefrorenen Lösungen als auch in Pulverproben die Moleküle statistisch orientiert sind, zeigen auch die HYSCORE-Spektren eine Pulververbreiterung (anisotrope Verbreiterung) der Frequenzen. Die 'ridge'-Korrelation wird für ein  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  Spinsystem mit anisotroper Hyperfeinkopplung ( $A_{eff} < 2\nu_L$ ) gezeigt. Die statistische Orientierung der Moleküle ergibt auch eine statistische Verteilung der Energieniveaus bzw. eine Überlagerung von vielen statistisch verteilten  $m_S$ -Zuständen. Diese Korrelationen werden für schwach koppelnde Kerne im  $(++)$ -Quadranten beobachtet. Aus den Positionen und Formen dieser 'ridges' können Informationen über die Grösse und die eventuelle orthorhombische Symmetrie der Hyperfeinkopplung erhalten werden. Die Abbildung 3.14 (unten, rechts) zeigt die 'ridge'-Gebiete für stark gekoppelte Kerne. Gezeigt wird ein  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  Spinsystem mit einer anisotropen Hyperfeinkopplung mit ( $A_{eff} > 2\nu_L$ ). Diese Korrelationsübergänge werden im  $(-+)$ -Quadranten beobachtet. Im Gegensatz zu den 'ridges' für schwach gekoppelte Kerne, bei denen diese Korrelationen senkrecht zur Diagonalen beobachtet werden, liegen die 'ridges' für stark gekoppelte Kerne parallel zur Diagonalen.

<sup>51</sup>Dies wird aufgrund der positiven und negativen Phasen-Faktoren in Gleichung 3.44 ermöglicht.



**Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung der Signallage in einem Einkristall-HYSORE-Spektrum für ein Spinsystem mit  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  für den stark (links oben,  $|\frac{A}{2}| > |\nu_L|$ ) und schwach (rechts unten,  $|\frac{A}{2}| < |\nu_L|$ ) gekoppelten Fall. Schwarze Kreise stellen Korrelationspeaks und weisse Auto-korrelationspeaks  $((\nu_\alpha, \nu_\alpha)$  und  $(\nu_\beta, \nu_\beta))$  dar. Die Korrelationspeaks  $(\nu_\alpha, \nu_\beta)$  und  $(\nu_\beta, \nu_\alpha)$  im  $(++)$ -Quadranten werden für den schwach gekoppelten Fall beobachtet. Für den stark gekoppelten Fall werden sie im  $(-+)$ -Quadranten erhalten  $((-\nu'_\alpha, \nu'_\beta)$  und  $(-\nu'_\beta, \nu'_\alpha))$ .

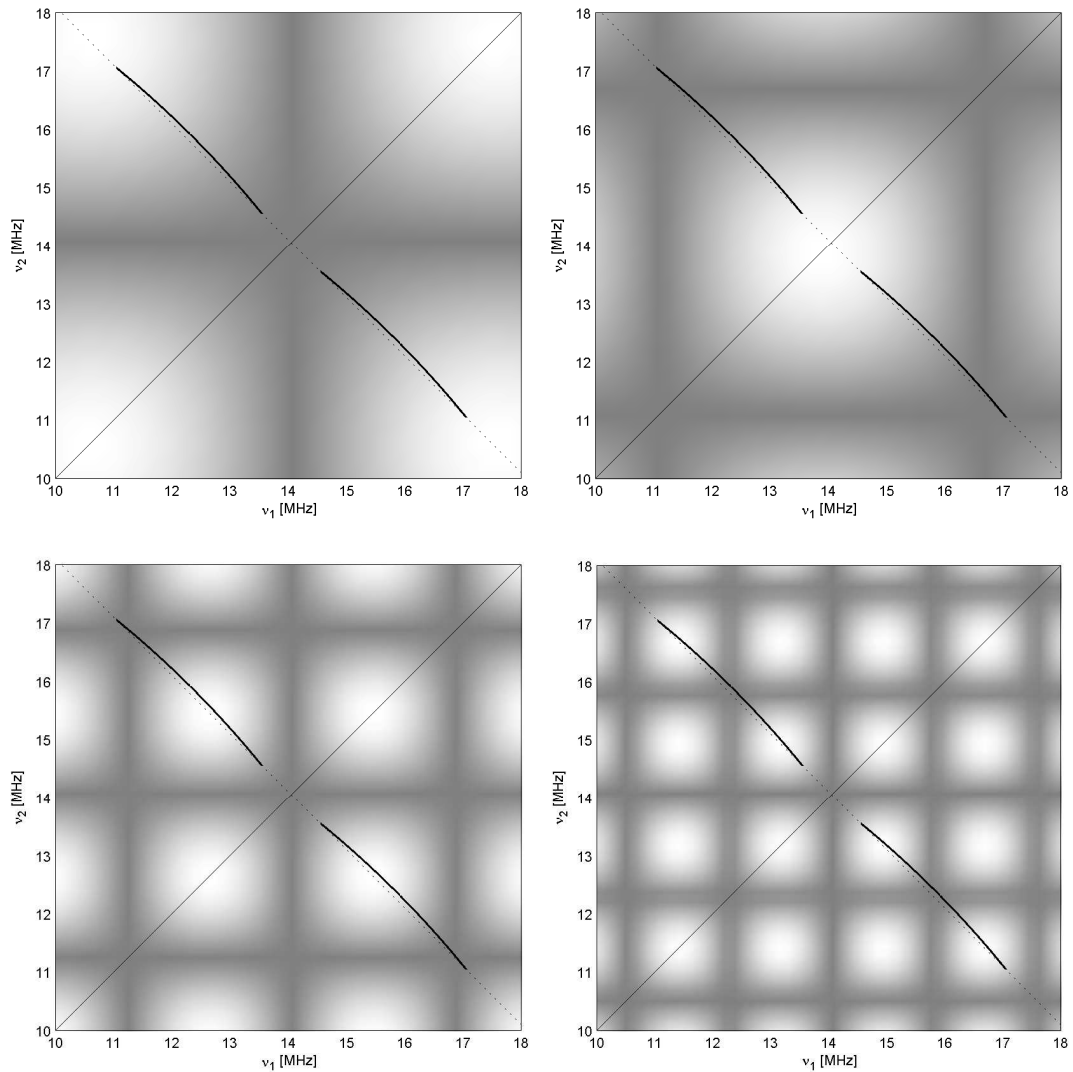




**Abbildung 3.14:** Schematische Darstellung der 'ridges' in HYSCORE-Spektren. Links: Die Abhängigkeit des axialen Hyperfein-Kopplungstensors vom Winkel  $\theta$  für ein Spinsystem  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}$  im schwach gekoppelten (rechts oben) und stark gekoppelten Fall (rechts unten).

In Abbildung 3.15 sind die 'blinden Stellen' im HYSCORE-Spektrum von  $^1\text{H}$ -Kernen gezeigt. Die grauen Gebiete zeigen die Regionen der 'blinden Stellen'. Die weissen Gebiete sind frei von 'blinden Stellen'-Regionen. Die 2D HYSCORE-Spektroskopie besitzt einige Vorteile im Vergleich zur konventionellen 1D ESEEM- und ENDOR-Spektroskopie, die im





**Abbildung 3.15:** Darstellung der 'blinden Stellen' in  $^1\text{H}$ -HYSCORE-Spektrum, als Funktion der  $\tau$ -Werte für einen anisotropen  $\mathbf{g}$ - und  $\mathbf{A}$ -Tensor bei festem äusseren Magnetfeld  $B_0 = 330 \text{ mT}$ .  $\tau = 142 \text{ ns}$  (oben links),  $\tau = 180 \text{ ns}$  (oben rechts),  $\tau = 356 \text{ ns}$  (unten links) und  $\tau = 570 \text{ ns}$  (unten rechts). Je dunkler die Region ist, desto stärker sind die 'blinde Stellen'.

folgenden diskutiert werden. In diesen 1D Spektren überlagern sich häufig die Signale von verschiedenen magnetischen Kernen. Diese Signalüberlagerung macht die Auswertung und die Analyse der Spektren schwierig. Ausserdem ist eine ENDOR-Messung für niederfrequente Signalanteile ( $< 5 \text{ MHz}$ ) aufgrund des apparativer Probleme häufig nicht möglich. Die HYSCORE-Methode ermöglicht durch die zweite Dimension eine Vereinfachung in der Interpretation von komplizierten Spektren. In HYSCORE-Spektren ungeordneter Systeme erscheinen die anisotrop verbreiterten ESEEM-Linien als 'ridge'-Korrelationen (s.

Abbildung 3.14), so dass die HYSCORE-Methode eine verbesserte Auflösung der breiten Signalen im Vergleich zu Drei-Puls-ESEEM-Experimenten ermöglicht. Im Gegensatz zur ENDOR-Methode bietet die HYSCORE-Methode zusätzlich die Möglichkeit der Detektion von niederfrequenten Signalen ( $< 5$  MHz).

Zur Vermeidung von 'blinden Stellen' ist in der Literatur [99] ein SMART-HYSCORE-Experiment (engl. *single pulse matched resonance transfer*, SMART) beschrieben. Ausserdem kann die Anwendung von 'matched'-Pulsen<sup>52</sup>, auch HTA (engl. *high turning angle*) genannt, die Intensität von Kreuzkorrelationspeaks von Übergängen mit kleinen Modulationstiefenparametern erhöhen [100]. Somit können schon vorhandene Signale verstärkt und Peaks mit ansonsten schwacher Intensität deutlicher sichtbar werden [100, 101, 102].

### 3.6.2 HYSCORE von $S=\frac{1}{2}$ , $I = 1$ Spinsystemen bei 'exact cancellation'

Das experimentelle HYSCORE-Spektrum für einen Kernspin  $I = 1$ , wie z. B. von  $^{14}\text{N}$ , ist etwas komplizierter, da die Anzahl der Kernspinzustände  $m_I$  zunimmt und die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung in Betracht gezogen werden muss. In Abbildung 3.16 wird schematisch ein  $^{14}\text{N}$ -HYSCORE Spektrum unter der 'exact cancellation'-Bedingung gezeigt. Dieser spezielle Fall tritt dann auf, wenn die Hyperfein-Kopplung von der gleichen Grössenordnung wie die Kern-Zeeman-Wechselwirkung ist. Im HYSCORE-Spektrum werden in diesem Fall die Kern-Übergangsfrequenzen in beiden Quadranten gleichzeitig beobachtet. Die drei charakteristischen Kern-Quadrupol-Frequenzen (sog. 'Nullfeld'-Übergänge), die im HYSCORE-Spektrum beobachtet werden, sind gegeben durch

$$\nu_0 = 2\kappa\eta \quad (3.45)$$

$$\nu_- = \kappa(3 - \eta) \quad (3.46)$$

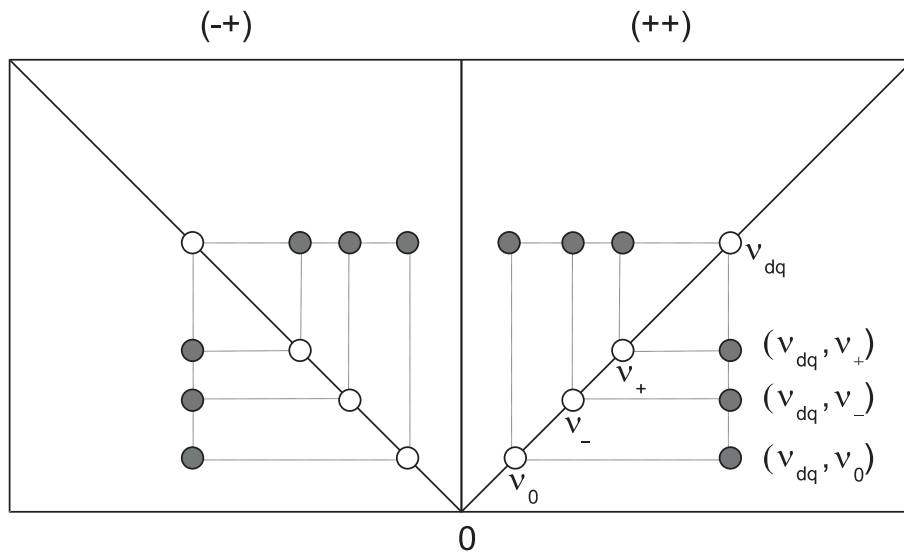
$$\nu_+ = \kappa(3 + \eta). \quad (3.47)$$

Die Übergänge  $\nu_{0,-}$  kennzeichnen Einqanten-Übergänge mit  $\Delta m_I = \pm 1$  und  $\nu_{+,dq}$  stellen einen Doppelquanten-Übergang mit  $\Delta m_I = \pm 2$  dar. Die Lage des Doppelquanten-Übergangs  $\nu_{dq}$  lässt sich durch Gleichung 3.48 beschreiben

$$\nu^{dq} \approx 2 \left[ \left( |\nu_L| + \left| \frac{a_{iso}}{2} \right| \right)^2 + \kappa^2(3 + \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.48)$$

Die 'exact cancellation'-Bedingung wird in der Praxis nur für  $^{14}\text{N}$ -Kerne beobachtet, die nicht direkt an das spintragende Metall-Zentrum gekoppelt sind. Ein ESEEM-Spektrum unter der 'exact cancellation'-Bedingung ist in Abbildung 3.6 (unten) auf Seite 41 dargestellt.

<sup>52</sup>Das 'matching' erfolgt über eine Anpassung der Amplituden der MW-Pulse.



**Abbildung 3.16:** Schematisches  $^{14}\text{N}$ -HYSCORE-Spektrum unter einer 'exact cancellation' Bedingung  $|a_{iso}| = 2|\nu_L|$ . In diesem speziellen Fall werden in beiden Quadranten gleiches Muster der Peaks beobachtet. Die Autokorrelationspeaks sind durch weiße Kreise dargestellt. Die grauen Kreise zeigen die Kreuzkorrelationen zwischen den Kern-Quadrupol-Frequenzen  $(\nu_0, \nu_{\pm})$  in einem  $m_S$ -Zustand mit dem Doppelquantenübergang  $(\nu_{dq})$  des anderen  $m_S$ -Zustands (s. Abbildung 3.6).



## 4 Instrumentelles und Experimentelles

In diesem Kapitel wird zuerst die Präparation der untersuchten Probe (Cu(II)-Chelidamat) besprochen. Danach werden die verwendeten EPR-Spektrometer, Resonatoren und anderen benutzten Geräte kurz beschrieben. Ausserdem werden die in dieser Arbeit verwendeten Pulssequenzen (Pulsdauern,  $\tau$ -Werte, Inkrementierungszeiten  $T$ ,  $t_1$  und  $t_2$ ) zusammengefasst. Abschliessend wird die Optimierung der Messparameter für die Puls EPR-Experimente näher erläutert.

### 4.1 Probenpräparation

Die Beschaffenheit der Probe (Pulver oder Lösung, Konzentration, Lösungsmittel) ebenso wie die Messtemperatur sind Faktoren, die die Qualität eines EPR-Spektrums bestimmen. Aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit<sup>1</sup> der EPR-Methode ist die benötigte Probenmenge an paramagnetischen Verbindungen gering. In dieser Arbeit beträgt das Volumen bei flüssigen Proben im X-Band 100  $\mu\text{L}$  bei einer Konzentration von  $10^{-2}$  mol/L und  $10^{-3}$  mol/L. Das Probenvolumen beim Übergang zu höheren Frequenzen wird nicht konstant gehalten, da mit höheren Frequenzen bzw. kleineren Wellenlängen<sup>2</sup> auch der Resonator kleiner wird. Die Proben werden für cw und Puls EPR-Experimente zuerst in flüssigem Stickstoff Schock-gefroren und anschliessend in die mit Helium gekühlten Resonatoren eingeführt. In dieser Arbeit werden die Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Methanol (MeOH) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet. Die EPR-Messungen mussten in diesen polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur aufgrund der dielektrischen Verluste in speziellen Röhrchen mit sehr kleinem Durchmesser durchgeführt werden. Für Tieftemperaturexperimente wurden Probenröhrchen<sup>3</sup> mit Aussendurchmessern von 4.0 mm im X-Band, 3.0 mm im Q-Band, 0.9 mm im W-Band und  $< 0.5$  mm im G-Band verwendet.

### 4.2 EPR-Spektrometer

Das äussere Magnetfeld wird in S-, X- und Q-Band Spektrometern mit dem stabilen Radikal DPPH ( $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ -Pikryl-Hydrazyl) kalibriert, wobei der DPPH-g-Faktor mit

---

<sup>1</sup>Die Nachweisgrenze ist ca.  $10^{11}$  Spins/0.1 mT Linienbreite. Dies entspricht einer minimalen Konzentration von ca.  $10^{-9}$  M und einer zeitlichen Auflösung von 10-100 ns.

<sup>2</sup> $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

<sup>3</sup>Im allgemeinen bestehen die Röhrchen aus spinfreiem Suprasilglas.

$g = 2.0036$  nahe dem des freien Elektrons ist. Das Magnetfeld wird bei diesen Spektrometern zusätzlich mit einem NMR Gaussmeter (Bruker, ER 035M) gemessen. Mit Hilfe eines Heliumflusskryostaten CF935 und einer Temperatursteuering ITC4 von der Fa. Oxford ist in den S-, X- und Q-Band Spektrometern ein Temperaturbereich von 2 bis 330 K zugänglich.

### 4.2.1 S-Band

**S-Band cw EPR:** Die S-Band EPR-Spektren wurden mit dem Bruker ESP300 cw EPR-Spektrometer (3.88 GHz) aufgenommen. Das Spektrometer war mit einem S-Band Loop-gap Resonator ausgestattet. Der Resonator befand sich in einem Heliumflusskryostaten der Fa. Oxford. Die Spektren wurden mit einer Modulationsamplitude von 0.3 mT und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz gemessen, wobei die MW-Leistung 10 mW betrug. Die cw S-Band EPR-Spektren wurden am Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Lubitz aufgenommen.

### 4.2.2 X-Band

**X-Band cw EPR:** Die cw EPR-Messungen im X-Band sind an einem ESP300E Spektrometer der Fa. Bruker durchgeführt worden. Das Spektrometer wurde bei einer MW-Frequenz von 9.1 - 9.8 GHz betrieben. Er war mit einem rechteckigem MW-Resonator TE<sub>102</sub> (Bruker 4102 ST) ausgerüstet. Der Resonator befand sich in einem Heliumflusskryostaten der Fa. Oxford. Die cw EPR-Spektren wurden mit Modulationsamplituden von 0.1 bis 0.3 mT und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz aufgenommen. Diese EPR-Spektren wurden bei verschiedenen MW-Leistungen von 0.5, 2 und 10 mW gemessen.

**X-Band Puls EPR:** Zusätzlich zum Bruker ESP 300E Spektrometer wurde ein EPR-Spektrometer der Fa. Bruker ElexSys E680 verwendet, das sowohl im cw- als auch im Puls-Modus betrieben werden konnte. Dieses Spektrometer ermöglichte Untersuchungen bei MW-Frequenzen von 9.5 GHz (X-Band) und 94 GHz (W-Band, s. unten). Das ElexSys-Spektrometer verfügte über einen zylindrischen dielektrischen Saphirring-Resonator TE<sub>011</sub> (Bruker Flexline Probenkopf ER 4118 X-MD-4) und einen X-Band ENDOR Resonator (Bruker Flexline Probenkopf ER 4118 X-MD-5). Der Resonator befand sich in einem Heliumflusskryostaten CF935 STD mit einer Temperatursteuering ITC503 (Temperaturbereich von 2 - 300 K) der Fa. Oxford. Für die MW-Pulse betrug die maximale Pulsleistung im X-Band ca. 1 kW, die durch einen MW-Verstärker (sog. Wanderfeldröhrenverstärker (engl. *traveling wave tube*, TWT)) erzeugt wurde. Für die ENDOR-Experimente wurden mehrere RF-Verstärker (ENI LPI-10, ENI A1000 und Dressler LPPA 3008) eingesetzt.

### 4.2.3 Q-Band

**Q-Band Puls EPR:** Die Q-Band Puls EPR- und ENDOR-Spektren wurden an einem ElexSys E700 FT EPR Q-Band Spektrometer der Fa. Bruker [103] gemessen, das mit einem dielektrischen Saphirring Resonator ausgerüstet war. Der Resonator befand sich in

einem Heliumflusskryostaten der Fa. Oxford. Die ENDOR-Messungen wurden mit einem RF-Verstärker ENI 3200 L (0.25 - 150 MHz) durchgeführt. Die Puls EPR- und ENDOR-Spektren im Q-Band wurden am Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Lubitz aufgenommen.

#### 4.2.4 W-Band

**W-Band Puls EPR:** Alle EPR-Messungen im W-Band (94 GHz) wurden am schon oben erwähnten ElexSys E680 Spektrometer der Fa. Bruker gemessen. Mit diesem Spektrometer waren sowohl Puls EPR- als auch cw EPR-Messungen bei einer maximalen MW-Leistung von ca. 5 mW möglich, wobei Puls EPR-Experimente mit Hilfe eines MW-Verstärkers mit ca. 50 mW möglich waren. Das W-Band Puls EPR-Spektrometer war mit einem Resonator TE<sub>011</sub> (Bruker Teraflex) und einem selbst-gebauten W-Band ENDOR Resonator ausgerüstet. Die gesamte Einstellung der Messparameter und auch die Detektion erfolgte mit einem X-Band-Aufbau. Die W-Band MW-Frequenz ergab sich durch Mischen der X-Band-Frequenz und einer Festfrequenz von 84.5 GHz. Der Magnet bestand aus einem zweigeteiltem System. Die Veränderung des Magnetfelds (engl. '*field sweep*') von max. 68.0 mT wurde durch eine zusätzlich Spule ermöglicht. Somit konnte das Feld  $\pm 34.0$  mT um einen beliebigen Magnetfeldwert geschoben werden. Die Messung noch grösserer Feldbereiche wurde durch eine spezielle Ansteuerung des Magnetnetzteils eines heliumgekühlten, supraleitenden Magneten ermöglicht. Der Resonator der Fa. Bruker zeigte konstruktionsbedingt ein Mangan-Signal. Eine Feldkalibrierung wurde mit Hilfe dieser im Resonator befindlichen Spuren von Mangan(II) durchgeführt. Im X-Band [104] betrug der  $g$ -Faktor  $g = 2.00101 \pm 0.00005$  und die isotrope Hyperfein-Konstante  $a_{iso} = -(8.710 \pm 0.003 \text{ mT})$  für das Mangan(II) ( $^{55}\text{Mn}$  mit Kernspin  $I^{55\text{Mn}} = \frac{5}{2}$ )<sup>4</sup>. Der Resonator befand sich in einem Heliumflusskryostaten der Fa. Oxford. Die ENDOR-Experimente wurden mit Hilfe von mehreren RF-Verstärkern (ENI LPI-10, ENI A1000 und Dressler LPPA 3008) realisiert.

#### 4.2.5 G-Band

**G-Band Puls EPR:** Die G-Band EPR-Messungen wurden an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt am Main in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Prisner an einem dort aufgebauten Spektrometer durchgeführt [105]. Das Spektrometer wurde bei 180 GHz betrieben. Das Magnetfeld wurde mit ebenfalls einer MnO-Probe ( $g = 2.034$ ) kalibriert.

### 4.3 Puls EPR-Experimente

Um präzise Aussagen über die Hyperfein-Wechselwirkung und den Kern-Quadrupoltensor der stark bzw. schwach gekoppelten Kerne machen zu können, wurden Orientierungselektive ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Experimente bei verschiedenen Magnetfeld-

<sup>4</sup>Mangan(II) besitzt sechs Hyperfein-Linien mit einer Lorentz-Form und einer Linienbreite von ca. 0.16 mT [104].

positionen durchgeführt. Aufgrund der geringen Echointensität an 'turning point' Positionen, sind Messungen bei den entsprechenden Werten des Magnetfelds sehr zeitaufwendig. Im Folgenden werden die Pulssequenzen der in dieser Arbeit verwendeten Puls-Methoden zusammengefasst und die entsprechenden Einstellungsparameter erläutert.

**Zwei-Puls-Echo-Experiment** [73]: Mit Hilfe einer Zwei-Puls-Echo-Sequenz ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - \text{Echo}$ ) werden die Echo-detektierten EPR-Spektren aufgenommen. Der Abstand  $\tau$  zwischen den beiden Pulsen und das äussere Magnetfeld  $B_0$  werden so eingestellt, dass ein maximales Echo resultiert. Es wird das Integral über das gesamte Echo gemessen, wobei gleichzeitig das äussere Magnetfeld  $B_0$  geändert wird. Das Experiment wird mit Pulsdauern für den  $\frac{\pi}{2}$ -Puls von 16 ns (40 ns) und für  $\pi$ -Puls von 32 ns (80 ns) im X-Band (Q-Band) durchgeführt. In der Hochfeld-EPR im W-Band (G-Band) betragen die Pulsdauern für den  $\frac{\pi}{2}$ -Puls 400 ns (35 ns) und für den  $\pi$ -Puls 800 ns (70 ns) mit einem  $\tau$ -Wert von 2000 ns (150 ns). Die  $\tau$ -Werte werden variiert (s. Spektren). Die Repetitionsraten ( $t_{srt}^{-1}$ ) werden zwischen 0.1 und 1 kHz gewählt.

**Davies-ENDOR-Experiment** [76]: Die Davies-ENDOR-Spektren werden mit der MW-Pulssequenz ( $\pi - T - \frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - \text{Echo}$ ) und einem  $\pi$ -RF-Puls, der während der Zeit  $T$  aktiviert wird, aufgenommen. Für den  $\frac{\pi}{2}$ -MW-Puls wird eine Pulsdauer von 50 ns (150 ns) und für den  $\pi$ -MW-Puls eine Dauer von 100 ns (300 ns) im X- und Q-Band (W-Band) eingestellt. Für die Zeit zwischen den letzten zwei MW-Pulsen wird ein  $\tau$ -Wert von 300 ns eingestellt. Das Zeitintervall  $T$  wird zwischen 5 und 120  $\mu\text{s}$  variiert. Die Pulsdauer des  $\pi$ -RF-Pulses der variablen Frequenz  $\nu_{rf}$  wird als Funktion der Kernsorte zwischen 8  $\mu\text{s}$  und 100  $\mu\text{s}$  geändert. Die RF wird von unterschiedlichen RF-Verstärkern (ENI LPI-10, ENI A1000 und Dressler LPPA 3008) im Bereich von 0.5 MHz bis 150 MHz produziert.

**Mims-ENDOR-Experiment** [75]: Das Mims-ENDOR-Experiment wird mit Hilfe der ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2} - \tau - \text{Echo}$ ) Pulssequenz durchgeführt. Das Detektionssignal wird über das gesamte Echo integriert. Im Mims-ENDOR-Experiment wird für die  $\frac{\pi}{2}$ -Pulse eine Pulsdauer von 16 ns (50 ns) im X-Band (Q-Band) gewählt. Das Experiment wird für verschiedene  $\tau$ -Werte aufgenommen (s. Spektren), um die volle spektrale Information zu erhalten und die sog. 'blinden Stellen' zu vermeiden. Das Zeitintervall  $T$ , in dem der RF-Puls aktiv ist, wird zwischen 5 und 120  $\mu\text{s}$  variiert. Die Pulsdauer des  $\pi$ -RF-Pulses der variablen Frequenz  $\nu_{rf}$  wird als Funktion der Kernsorte zwischen 8  $\mu\text{s}$  und 100  $\mu\text{s}$  geändert. Die Repetitionsraten ( $t_{srt}^{-1}$ ) werden zwischen 0.1 und 1 kHz variiert.

**Drei-Puls-ESEEM-Experiment** [83]: Das stimulierte Echo wird als Funktion des Pulsabstands  $T$  durch die Pulsfolge ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2} - \tau - \text{Echo}$ ) detektiert. Das Signal wird dabei nur über den schmalen Bereich des Echomaximums integriert. Dies führt zu einer Erhöhung der Modulationstiefe des Signals. Das Experiment wird für verschiedene  $\tau$ -Werte aufgenommen (s. Spektren), um die volle spektrale Information zu erhalten und die sog. 'blinden Stellen' zu vermeiden. Es werden Repetitionsraten ( $t_{srt}^{-1}$ ) zwischen 0.1 und 1 kHz eingestellt. Mit einem vierstufigen Phasenzzyklus (s. Tabelle 3.1) werden Artefakte durch unerwünschte Echos unterdrückt [91].

**HYSORE-Experiment** [92]: Die HYSORE-Spektren werden mit Hilfe der Vier-Puls-Sequenz ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - t_1 - \pi - t_2 - \frac{\pi}{2} - \tau - \text{Echo}$ ) aufgezeichnet. Mit einem Vier-



Phasenzklus (s. Tabelle 3.2) werden die unerwünschten Echos beseitigt [91]. Dabei werden Pulsdauern von 16 ns (24 ns) für die  $\frac{\pi}{2}$ -Pulse und 16 ns bzw. 32 ns (24 ns) für den  $\pi$ -Puls im X-Band (Q-Band) verwendet. Zur Vermeidung von 'blinden Stellen' werden die Spektren bei  $\tau$ -Werten zwischen 100 und 300 ns aufgenommen. Das Echo wird als Funktion der charakteristischen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  aufgenommen, die in Schritten von 8, 16, 24, 32 und 48 ns inkrementiert werden (s. Spektren).

## 4.4 Optimierung der Messparameter für Puls EPR-Experimente

In diesem Kapitel wird die Optimierung der experimentellen Parameter für die Puls EPR-Experimente näher beschrieben. Zur Einstellung der Messparametern für ein Puls EPR-Experiment werden die Signale in dieser Arbeit mit Hilfe der Zwei-Puls-Echo-Pulssequenz ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - \text{Echo}$ ) optimiert. Anhand dieser Pulssequenz werden die Orientierung der Probe, der Abstand  $\tau$  zwischen den (ersten beiden) Pulsen und das äussere  $B_0$ -Feld so eingestellt, dass ein maximales Echo resultiert. Diese Einstellung wird ausserdem auch für die Echo-detektierte EPR-Methode verwendet. Zusätzlich zur experimentellen Einstellung für das Zwei-Puls-Echo-Experiment erfolgen für ESEEM-Experimente (Drei-Puls-ESEEM und HYSCORE) folgende Optimierungen der experimentellen Parameter: MW-Leistung, Justierung der Phasenlage der Pulse und des Echsignals, Einstellung eines günstigen  $\tau$ -Werts, Anzahl der Datenpunkte  $N$ , Abtastzeit  $\Delta t$ , Anzahl der Mittelungen pro Datenpunkt (engl. *shots per point*, SPP), Anzahl der Mittelungen pro Spektrumsspur (engl. *number of shots per loop*). Diese Schritte werden im Folgenden nur teilweise beschrieben. Wenn z. B. Hyperfein-Kopplungen bis mindestens 30 MHz erwartet werden, sollte die Abtastzeit bzw. Inkrementierung  $\Delta t$  mindestens 16 ns betragen. Dies ist durch die Nyquist-Frequenz  $f_{Nyq}$  festgelegt, wobei  $f_{Nyq}$  die grösste Fourier-Komponente ist, die bei einer Abtastzeit  $\Delta t$  genau rekonstituiert werden kann. Das bedeutet, dass die Abtastzeit  $\Delta t$  mindestens doppelt so gross sein muss, wie die erwarteten reziproken Frequenzen ( $\Delta t \geq \frac{1}{2f_{Nyq}}$ ). Wird diese Beziehung nicht beachtet, so tritt Rückfaltung (engl. *aliasing*) der zu grossen Frequenzen auf. Da die Frequenzauflösung  $\Delta f$  durch  $\frac{1}{(N-1)\Delta t}$  bestimmt ist, beträgt für eine Anzahl an Datenpunkten von 512 und eine Abtastzeit  $\Delta t = 16$  ns die Frequenzauflösung 0.12 MHz. Um das Signal-zu-Rausch ( $S/N$ ) Verhältnis von Spektren zu verbessern, stellt man eine häufigere Mittelung der Spektren ein. Das  $S/N$ -Verhältnis wird proportional zum Faktor  $\sqrt{N}$  verbessert. Für die Echo-detektierten EPR-, ENDOR- und HYSCORE-Experimente wird die Quadraturdetektion benutzt, die eine phasensensitive Aufnahmemethode darstellt. Hier wird das Signal nicht nur bezüglich einer Referenzphase gemessen, sondern bezüglich zweier um  $90^\circ$  verschobener Werte. Somit können die Messdaten für die spätere Auswertung als komplexe Zahlen behandelt werden.



# 5 Datenauswertung und numerische Spektrensimulation

## 5.1 Spektrale Analyse

Bei der ESEEM-Spektroskopie wird die Echoamplitude als Funktion des zeitlich inkrementierten Pulsabstands detektiert. Die experimentellen Daten liegen in der Zeitdomäne vor. Um verwertbare Spektren zu bekommen, wird die spektrale Analyse mit einer Fourier-Transformation durchgeführt. Die Modulationen bzw. Oszillationen enthalten Informationen über den Kerntyp und die Hyperfein-Wechselwirkung. Meistens sind diese Oszillationen mit einer Zerfallsfunktion überlagert. Um die gewünschten Daten zu erhalten, wird zuerst der Zerfall durch ein Polynom dritten Grads (bei HYSCORE in den Dimensionen von  $t_1$  und  $t_2$ ) beschrieben. Die Apodisierung<sup>1</sup> wird durch eine anschließende Faltung mit einer Hamming-Fensterfunktion durchgeführt, um Artefakte, wie z. B. Veränderungen der Linienform, zu beseitigen. Zur Erhöhung der spektralen Auflösung durch die Fourier-Transformation wird eine formale Verdopplung der Anzahl der Datenpunkte (z. B. von 512 auf 1024) durchgeführt. Dieses Vorgehen wird als *zero-filling* (engl.) bezeichnet. Durch diesen Prozess wird die Linienform besser beschrieben. Abschliessend wird eine 1D bzw. 2D Fourier-Transformation durchgeführt, so dass die Spektren in der Frequenzdomäne erhalten werden. Für die Spektren wird danach der Absolutwert berechnet. Die HYSCORE-Spektren sind als Höhenlinien-Spektren (engl. *contour plots*) dargestellt, die linear bzw. logarithmisch skaliert sind.

## 5.2 Spektrensimulation

Zur richtigen Interpretation experimenteller Spektren von ungeordneten Systemen (Pulvern oder gefrorenen Lösungen) in der EPR-Spektroskopie ist es sinnvoll, computergestützte numerische Simulationen zu verwenden. Somit werden verlässliche Rückschlüsse über die geometrische und elektronische Struktur erhalten. Alle Datenauswertungen, Spektrenbearbeitungen sowie ein Teil der numerischen Simulationen werden mit dem Programm MATLAB 6.5 [106] durchgeführt.

---

<sup>1</sup>Die Fourier-Transformation einer abgeschnittenen (engl. *truncated*) Echomodulation führt zu Störungen (engl. *wiggles*) in der Basislinie. Wegen dieser Oszillationen in der Nähe eines intensiven Signals können benachbarte schwache Peaks nicht mehr aufgelöst werden. Die Apodisierung ist ein Vorgang, der diese störenden Oszillationen reduziert. Dabei wird das Signal vor der Fourier-Transformation mit einer geeigneten Gewichtungsfunktion gefaltet.

Bevor die numerische Simulation begonnen wird, werden die Nährungswerte aller Parameter aus den experimentellen Spektren entnommen. Die  $\mathbf{g}$ -Tensor Werte werden mit der grössten Genauigkeit an das G-Band EPR-Spektrum angepasst. Wenn eine gut angepasste Simulation bei einer Frequenz erhalten wird, werden die Parameter des Spin-Hamilton-Operators an der anderen MW-Frequenz geprüft. Die Parameter werden bis zum besten passenden Wert verändert. Die anfänglichen Werte für die Kupfer und die Stickstoff Hyperfein-Aufspaltung werden den S- und X-Band EPR-Spektren entnommen.

### Simulation der EPR-Spektren

Die Bestimmungen von  $g_{iso}$ ,  $a_{iso}^{Cu}$  und  $a_{iso}^N$  werden durch numerische Simulationen der (isotropen) cw EPR-Spektren bei Raumtemperatur mit Hilfe des Programms *XSophe* [107] durchgeführt. Dieses basiert auf einer Matrixdiagonalisierung des Spin-Hamilton-Operators, wobei die Temperatur sowie das natürliche Verhältnis der Isotope berücksichtigt werden. Für die Simulation isotroper Spektren wird das Linienbreiten-Modell nach [108, 109, 110, 111] verwendet. In diesem Modell wird die Anisotropie des  $\mathbf{g}$ -Tensors und des Hyperfein-Kopplungstensors berücksichtigt. Die anisotropen Wechselwirkungen des Spin-Hamilton-Operators werden in gefrorenen Lösungen gemessen und durch numerische Simulation (s. unten) bestimmt. Die Gültigkeit dieses Parametersatzes kann durch die Beobachtung der isotropen Werte aus Raumtemperatur-Messungen bestätigt werden. Die Spur der Tieftemperatur Hyperfein-Kopplungstensorelemente sollten mit den isotropen Werten der Kupfer und Stickstoff Hyperfein-Kopplungen übereinstimmen.

Die Simulation von anisotropen  $g$ - und teilweise von  $A$ -Parametern aus cw und Puls EPR-Spektren, die bei flüssigen Helium-Temperaturen von 5 K bzw. 10 K aufgenommen werden, werden mit dem *EasySpin*-Programmpaket [112, 113] durchgeführt. Beide Kupfer-Isotope werden in numerischen Simulationen mit ihrer natürlichen Häufigkeit betrachtet. In der EPR führt die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung zu keinem zusätzlichen Aufspalten der Hyperfein-Übergänge, sondern sie verursacht kleine Verschiebungen zweiter Ordnung der Resonanz und kann hier vernachlässigt werden. Das *EasySpin*-Programm ermöglicht die Simulation von Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$  (s. Abbildung 2.3 auf Seite 16). Es resultiert eine Orientierungsabhängigkeit der Eigenwerte ( $m_I$ -Zustände), z. B. des Übergangsmetall-Ions ( $Cu^{2+}$ ). Die inhomogene Linienverbreiterung in EPR-Spektren von ungeordneten Systemen wird durch  $g$ -Verteilungen und unaufgelöste Hyperfein-Kopplungen und -Verteilungen von Spin-Hamilton-Parametern verursacht. Dieser Effekt wird als *strain* bezeichnet, der in der Literatur [56, 57] anhand eines mathematischen Modells beschrieben wird. Ein Vergleich zwischen den Resonanz-Feldpositionen, die durch die Unterprogramme '*resfields*' (Störungstheorie) bzw. '*eigfields*' (Matrixdiagonalisierung) erhalten werden, zeigen nur unwesentliche Unterschiede [112]. '*eigfields*' löst ein verallgemeinertes Eigenproblem im Liouville-Raum, das die Situation des '*swept*'-Felds bei fester Frequenz im cw EPR-Experimenten beschreibt [112]. Diese Näherung wurde zuerst in der Literatur [114] beschrieben. Das *EasySpin*-Programmpaket steht den Benutzern frei zur Verfügung und ist erhältlich unter [115]. Im allgemeinen sind die Hyperfein-Wechselwirkungen von schwach gekoppelten  $^1H$ - und  $^{14}N$ -Kernen im EPR-Spektrum klein und nicht aufgelöst, so dass für die Simulation nur die Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektron am spintragenden Metall-Zentrum (Kupfer-Ion,  $Cu^{2+}$ ) und den stark gekoppelten Kernen (Stickstoff,  $^{14,15}N$ ) berücksichtigt werden. Aus der Si-

mulation der anisotropen EPR-Spektren erhaltene Werte des  $g$ -Tensors werden später für die Simulation von ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Spektren verwendet.

#### Simulation von ENDOR-Spektren

Die ENDOR-Spektren von  $^1\text{H}$ - und  $^{14,15}\text{N}$ -Kernen werden mit dem Unterprogramm *salt*, das ebenfalls wie *pepper* (cw und Puls EPR) Bestandteil des *EasySpin*-Programms ist, simuliert. Die Simulation der ENDOR-Spektren erfolgt unter Angabe des Spin-Hamilton-Operators und der experimenteller Parameter wie der MW-Frequenz, der Anregungsbandbreite der MW-Pulse, dem Wert des äusseren Magnetfelds bzw. der Beobachterposition der jeweiligen Orientierungs-selektiven ENDOR-Messung. Die Orientierungsabhängigkeit der Beobachterposition ergibt sich aus dem zuvor bestimmten  $\mathbf{g}$ -Tensor.

#### Simulation von ESEEM- und HYSCORE-Spektren

Die ESEEM- und HYSCORE-Spektren werden für ungeordnete Systeme mit  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{1}{2}, 1$  und einer Orientierungs-Selektion durch den  $\mathbf{g}$ -Tensor für ein konstantes äusseres Magnetfeld berechnet [116]. Für die Simulation werden die gleichen Parameter wie im Experiment verwendet. Diese sind die Zeitabstände zwischen den MW-Pulsen ( $\tau$ -Werte), Pulslängen ( $t_p$ ), der experimentelle Wert des Magnetfelds ( $B_0$ -Wert) und die Inkrementierungszeit ( $\Delta t$ ). Die numerische Simulation erfolgt in der Zeitdomäne und wird anschliessend durch Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne überführt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{14}\text{N}$ -HYSCORE Spektren werden mit einem Programm aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Schweiger (ETH-Zürich) simuliert [116]. An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof Dr. A. Schweiger und Dr. Z. Mádi (ETH Zürich) für die Bereitstellung des Programms zur numerischen Simulation von HYSCORE-Spektren bedanken.

## 5.3 Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie

Im allgemeinen können die theoretischen Berechnungen der physikalischen und chemischen Grössen für Moleküle durch quantenmechanische Nährungsmethoden realisiert werden. Die Dichte-Funktional-Theorie (engl. *density functional theory*, DFT) stellt eine Methode für die Berechnung elektronischer Eigenschaften dar. Der DFT-Entwickler Walter Kohn und der Entwickler von Computermethoden in der Quantenchemie John Pople wurden 1998 mit dem Nobel-Preis in Chemie gewürdigt. In konventionellen quantenmechanischen (QM) Methoden ist die Wellenfunktion von entscheidender Bedeutung. Die DFT-Methode beschreibt die Gesamtenergie eines Systems als ein Funktional der Elektronen-Ladungsdichteverteilung. Somit stellt die Elektronendichte die zentrale Grösse dieser Methode dar. Die Elektronendichte gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, eines der  $N$  Elektronen (mit beliebigem Spin) innerhalb eines Volumenelements anzutreffen. Die exakte Form des Funktional ist nicht bekannt, so dass dieses durch Näherungen abgeschätzt wird. Zur Berechnung der Austauschenergie (EX) und Korrelationsenergie (EC) als Funktion der Ladungsdichte wird zusätzlich in der Gradienten-korrigierten Dichtenäherung (engl. *ge-*

neralized gradient approximation, GGA) der Gradient der Ladungsdichte berücksichtigt<sup>2</sup>. Im allgemeinen kann jedes Austauschfunktional mit jedem Korrelationsfunktional kombiniert werden. Der Vorteil der DFT-Methoden im Vergleich zu den 'ab-initio' Hartree-Fock Rechnungen ist eine deutlich kürzere Rechenzeit<sup>3</sup>. Ein Vergleich von DFT und konventionellen quantenmechanischen Methoden ist in der Literatur [117] dargestellt. Mit der DFT-Methode werden die Bindungsabstände mit einer Genauigkeit von 0.02 Å und Bindungswinkel mit 0.4° reproduziert [118].

Mit Hilfe dieser Methode konnten für grosse molekulare paramagnetischen Systeme bereits gute Ergebnisse erzielt werden [119, 120, 121].

Die Schwierigkeit der DFT-Berechnungen [122] von Übergangsmetall-Komplexen liegt darin, dass die Bindungen von Donor- und Akzeptor-Beiträgen abhängig sind [123]. Unter den reinen Funktionalen hat sich für Übergangsmetall-Komplexe die *BP86*-Methode<sup>4</sup> [124, 125, 126] als am genauesten erwiesen. Die etablierte *BLYP*-Methode [125, 127, 128] nach Becke und Lee, Yang und Parr stellt dabei die am häufigsten verwendete Hybrid-Funktionale<sup>5</sup> dar, die die Ergebnisse mit gleicher Genauigkeit wie die *BP86*-Methode liefert. DFT-Rechnungen sind für die behandelten Probleme durchgeführt worden, um Hypothesen über die lokale elektronische Struktur am Kupfer-Ion zu überprüfen. Insbesondere wurde die Möglichkeit einer Komplexierung des Cu<sup>2+</sup> über eine Stickstoff- oder Sauerstoff-Position des DMF durch DFT-Rechnungen untersucht. Auch die Komplexierung mit H<sub>2</sub>O wurde untersucht. Zur Rechnung der Cu(II)-Komplexe wird in dieser Arbeit das *B3LYP*-Funktional mit dem Basissatz 6-31G\* und einer Geometrie-Optimierung durchgeführt. Dazu wird das *Gaussian03*-Programmpaket verwendet [129, 130]. In fast allen Fällen werden die Abbruchskriterien des Programms *Gaussian 03* erfüllt.

---

<sup>2</sup>DFT-Rechnungen können daher mit einer grösseren Anzahl Basisfunktionen durchgeführt werden.

<sup>3</sup>Hierbei entfällt die zeitaufwendige Berechnung für die exakte Austauschwechselwirkung.

<sup>4</sup>*BP86* gehört zu der gradienten-korrigierten Korrelationsfunktionalen. Diese wird aus der *Becke88* und der *P86* Funktionale kombiniert.

<sup>5</sup>Eine Hybrid-Funktionale entsteht durch eine Beimischung eines gewissen Anteils an exaktem Austausch dem Austausch-Korrelationsfunktional.